



TITLE:

シリコンに直接結合した自己集積
化単分子膜の形成とその応用(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

佐野, 光

CITATION:

佐野, 光. シリコンに直接結合した自己集積化単分子膜の形成とその応用. 京都大学, 2009, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2009-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k14573>

RIGHT:

シリコンに直接結合した自己集積化単分子膜の
形成とその応用

佐野 光

2009 年 3 月

シリコンに直接結合した自己集積化単分子膜の
形成とその応用



京都大学大学院工学研究科
材料工学専攻
機能構築学研究室

佐野 光

2009 年 3 月

目次

第 1 章 緒言	1
1.1 自己集積化単分子膜	
1.2 シリコン直接結合型 SAM	
1.3 シリコン直接結合型 SAM の形成方法	
1.4 シリコン直接結合型 SAM の応用	
1.5 本研究の目的と論文の構成	
第 2 章 熱励起法, 紫外光励起法, 可視光励起法による 1-アルケン SAM の形成	11
2.1 緒言	
2.1.1 水素終端化シリコン	
2.1.2 直接結合型 SAM	
2.2 実験方法	
2.2.1 シリコンウェーハーと試薬	
2.2.2 シリコン基板の水素終端化	
2.2.3 SAM 形成	
2.2.3.1 熱励起法	
2.2.3.2 紫外光励起法	
2.2.3.3 可視光励起法	
2.2.4 試料評価	
2.2.4.1 接触角計	
2.2.4.2 X線光電子分析装置	
2.2.4.3 エリブソメーター	
2.2.4.4 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)	
2.3 実験結果	
2.4 考察	
2.5 まとめ	

第 3 章 光励起法による 1-アルケン SAM の形成の波長依存性	41
3.1 緒言	
3.2 実験方法	
3.3 実験結果	
3.4 考察	
第 4 章 光励起法による 1-アルケン SAM の形成の基板のドーパント依存性	52
4.1 緒言	
4.2 実験方法	
4.3 実験結果	
4.4 考察	
第 5 章 VUV 照射による 1-アルケン SAM の化学変化	65
5.1 緒言	
5.1.1 SAM の VUV リソグラフィー	
5.1.2 本実験の目的	
5.2 実験方法 1	
5.2.1 試料	
5.2.2 VUV 照射	
5.2.3 試料評価	
5.3 実験結果 1	
5.3.1 試料表面全面に VUV を照射した場合	
5.3.2 フォトマスクを用いた場合	
5.4 実験方法 2	
5.4.1 VUV 照射	
5.6 実験結果 2	
5.7 考察	
5.8 まとめ	

第 6 章 Si-C SAM と Si-O-C SAM の化学的耐久性	85
6.1 緒言	
6.2 実験方法	
6.2.1 SAM 形成	
6.2.2 化学的耐久性試験	
6.2.3 試料評価	
6.3 実験結果	
6.3.1 SAM 形成	
6.3.1.1 水滴接触角測定	
6.3.1.2 XPS 測定	
6.3.1.3 エリプソメトリー膜厚測定	
6.3.1.4 AFM 観察	
6.3.1.5 SAM 形成条件の決定	
6.3.2 FT-IR 測定	
6.3.3 GIXR 測定	
6.3.4 化学的耐久性試験	
6.3.4.1 HF に対する化学的耐久性	
6.3.4.2 HF に対する化学的耐久性のまとめ	
6.3.4.3 Na ₂ CO ₃ に対する化学的耐久性	
6.3.4.4 Na ₂ CO ₃ に対する化学的耐久性のまとめ	
6.3.5 結果のまとめと考察	
第 7 章 結言	125
関係発表論文	127
謝辞	128

第1章 緒言

1.1 自己集積化単分子膜

特定の物質に対して親和性を有する有機分子の原液もしくは溶液に、その物質からなる基板を浸漬すると、有機分子が材料表面に化学吸着し有機薄膜が形成される。これが自己集積化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)である。SAMに関する研究は近年大きく進展し、基礎、応用の両面から注目されるようになった。参考までに図1に2008年までのSAMを扱った論文の数の推移を示す。論文の数は、「ISI Web of Knowledge」で「Self-Assembled Monolayer」あるいは「Self-Assembled Monolayers」を「Topic」として含むもの、という条件で検索し、調べた。SAMの特徴は、吸着分子同士の相互作用によって会合体構成分子が密に集合し、分子配向と配列が高度に規則的な構造が自発的に形成されていることである[1-4]。このようなSAMに関する研究は、微小要素を集積化して材料やデバイスを構築するボトムアップナノテクノロジーの鍵を握る。

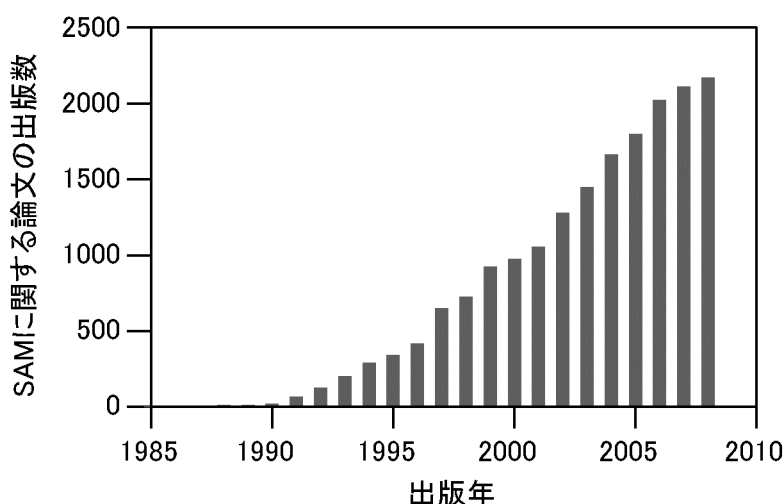


図 1-1 各年の SAM に関する論文の出版数の推移

単分子膜を得る方法として、液相と気相の界面に有機分子膜を展開する方法が有る。このような単分子膜はL膜と呼ばれる。固体表面上で単分子膜を得る方法としてはこの液相と気相の界面に展開した Langmuir 膜 (L 膜) を、基板上にすくい取る Langmuir-Blodgett 法があり(図 1-2)、これにより得られる膜は Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) と呼ばれ、古くから研究されてきた[1]。一方、1946 年に W. C. Biegelow ら[5]によって、ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示し、これにより Langmuir-Blodgett 法と全く異なる手法により LB 膜とよく似た性質の膜が固体表面に形

成されることが報告された．この特異な膜はその後 Monolayer assemblies [6]，Self-assembling monolayers [7]等と呼ばれ，研究されてきた．これが現在，自己集積化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)あるいは自己組織化単分子膜(Self-Organized Monolayer)と呼ばれる単分子膜である．この現象に対して，完成した単分子膜の分子配列構造の観点から見れば自己組織化という表現が，分子が集合していくプロセスを中心に考えれば自己集積化という言葉がよく当てはまる．

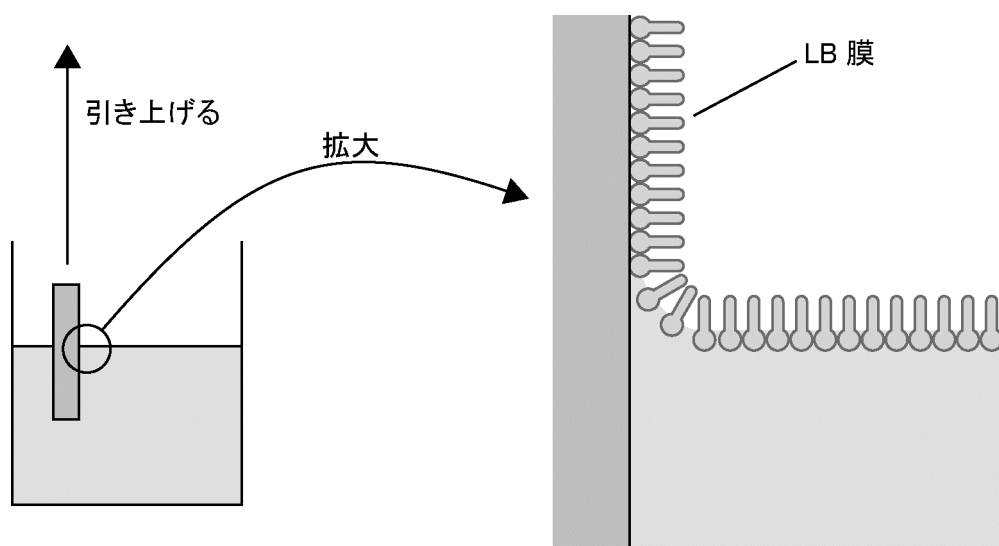


図 1-2 Langmuir-Blodgett 法を用いた LB 膜作製の様子[1]

ここで SAM の形成過程[4]を詳しく述べる．図 1-3 に模式的に示したように，SAM の構成原料である反応活性分子の溶液中に基板を浸漬すると，基板表面に到達した分子は基板と化学反応し表面に吸着する．基板と分子との反応が吸着の必要条件であるため，反応性官能基が基板表面を向いた方向で吸着し，時間の経過とともに吸着分子数は増加する．自己集積化する分子の多くは，長鎖アルキル基やベンゼン核を有している．隣接する吸着分子間には，アルキル基鎖同士の場合ファンデルワールス力や疎水性相互作用が，ベンゼン核同士の場合 π 電子相互作用が働く．その結果，吸着分子が集合した状態のほうが熱力学的に安定になるため，自発的に分子が密に集積化した単分子膜が形成される．単分子膜が形成されると，基板の表面は隙間なく有機分子で覆われ，基板上の反応サイトは全て覆い隠されてしまう．このような状態に到達すると，それ以上は反応が進まず，すなわち吸着分子の数はもはや増加せず膜成長が停止する．このように，SAM 形成は，単分子膜が完成した時点で膜成長が自動的に止まるという自己停止型のプロセスである．膜厚 1 ～ 2 nm という分子レベルの超薄膜を形成するために精密なプロセス

管理による膜厚制御を必要とせず、反応温度を管理し一定時間以上反応させるだけでよいという点で、通常の化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition, CVD)、電解析出法、無電解めっき法などに比べて優れていると言える。

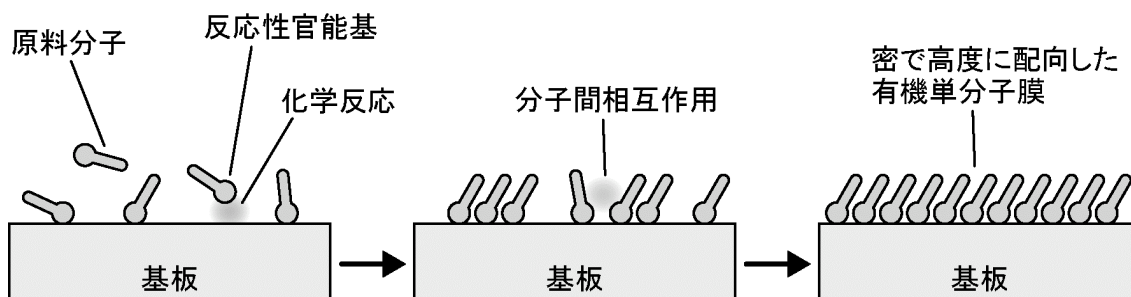


図 1-3 自己集積化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)の形成の模式図[4]

SAM の膜厚は分子の長さで決まり、分子の長さを変えることで、正確に膜厚を制御することができる。アルキル鎖のメチレンユニット($-\text{CH}_2-$) の数がひとつ増減すると、約 1.3 \AA 膜厚が変化する[8]。単分子膜で覆われた基板の最表面は、吸着分子の反応末端とは反対側にある官能基で終端化される。集積化する分子の種類を選ぶことで、様々な化学的そして物理的な特性を表面に付与できる。吸着分子が侵入できる隙間があれば、どこにでも被覆が可能であり、ミクロな細孔の内壁や凹凸形状のある表面等にも、その形状に沿って単分子膜を形成することができる。その際、マイクロマシンのような微小物体であっても、被覆対象の立体形状に与える変化は無視できるほど小さい。

上記のように SAM の成長は基板と有機分子の特異的な化学反応に依存し、SAM を形成するには基板と分子に特定の組み合わせが必要である。代表的な組み合わせは Moses ら[9]および Osa ら[10]によってほぼ同時期に報告された酸化シリコン等の酸化物基板とシラン系分子、Nuzzo ら[11]によって初めて報告された金基板とチオール、そして Linford ら[12]によって最近報告された水素終端化シリコン表面とアルケン分子の組み合わせである。

無機半導体表面に SAM を形成できれば、有機分子と半導体が融合した新しい電子機能を生み出すための足がかりを得ることができる。シリコンへの SAM 被覆はその半導体材料としての有用性を考えると重要な研究課題である。シリコン表面への SAM 被覆は、先に述べたように酸化シリコン等の酸化物表面とシラン系分子の組み合わせによって可能である。ただし、この場合にはシリコン表面に酸化膜があることが必須となる。シリコン酸化膜は絶縁体であるので、すなわち、SAM とシリコンの間に絶縁体が存在し(図 1-4, 酸化膜介在型 SAM)、それにより SAM の電子的な機能の利用が制限される可

能性がある。本論文ではこのような SAM を後述する直接結合型 SAM と対比して酸化膜介在型 SAM と呼ぶ。SAM の電子的な機能を最大限に生かした応用を開拓するには、酸化膜を介さずにシリコン表面に直接結合した SAM を作製する必要がある。

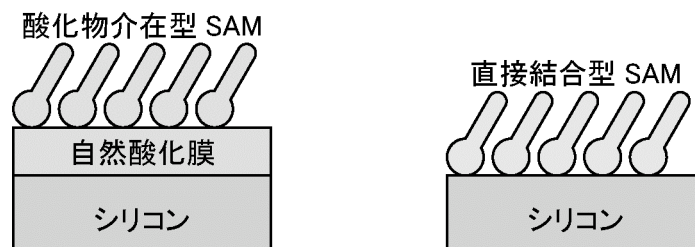


図 1-4 酸化膜介在型 SAM と直接結合型 SAM

1.2 シリコン直接結合型 SAM

酸化膜を介さずにシリコン表面に直接結合した SAM, いわゆる直接結合型 SAM を形成する方法が Linford らによって 1993 年に初めて報告されて以来[12], さまざまな反応プロセスが報告された[13-16]. 一般的には, 直接結合型 SAM は, 基板のシリコンを水素終端化し, この表面の H 原子を炭素鎖で置換した構造になっている. すなわち, シリコンと SAM の界面は Si-C 結合であり, 両者は直接つながっている(図 1-4, 直接結合型 SAM). 類似した構造をもつものに, 界面が Si-O-C 結合のものもあり, これも直接結合型 SAM と呼ばれる. シラン系の SAM と異なり, 直接結合型の SAM では, 水素終端化の段階で, 原子レベルで制御された表面を用意することができ, その結晶構造を保ったままその上に直接 SAM を形成することができるので, 電子デバイスに応用する際に, スケールの縮小化にも対応できる. 酸化膜介在型 SAM の場合では中間層として酸化シリコン層が介在し, シリコンと酸化シリコンの界面を制御することは難しい. さらに酸化シリコン層は通常はアモルファス状態であり, この酸化シリコン表面の形状制御も困難である.

直接結合型 SAM を応用した電子デバイスの例としては, 例えば図 1-5 に示すような分子メモリが考えられる. 直接結合型 SAM の原料として, 電気化学的に活性な官能基, 例えばフェロセン基, を持ったものを用いて SAM を形成する. この電気化学的に活性な部位の電荷を変化させると, 基板のシリコン表面に電子や正孔が誘導される. この機構より, 図中のソースとドレイン間の電流量を変調することが出来る.

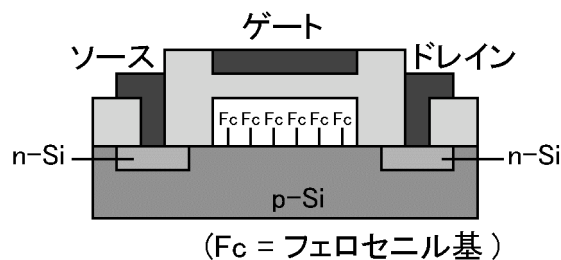


図 1-5 VFC-SAM の MOS-FET 構造をもつメモリへの応用

1.3 シリコン直接結合型 SAM の形成手法

上記のように、いわゆる直接結合型 SAM を形成する方法が Linford らによって初めて報告されて以来、さまざまな反応プロセスが報告された。その中で、特に報告例が多いものに、熱励起法と紫外光励起法が有る[12-16]。最初の報告において、SAM 形成がシリコンラジカル(シリコンダングリングボンド)の生成を経由していることもあって、熱励起法、紫外光励起法においても、シリコンラジカルの生成を経由するだろうと多くの論文で説明されている。ここで、紫外線照射によって水素終端化表面の Si-H 結合を切断し、シリコンラジカルを生成させようとする、Si-H 結合のエネルギーが 79 ~ 84 kcal/mol である[17]ことから単純に計算して波長 350 nm 以下の光が必要となる[18]。

ところが 2001 年に Stewart らは、波長 400 nm 以上の可視光を用い、水素終端化した多孔質シリコンに 1-ドデセン分子を自己集積化させた例を報告した[19]。続いて 2004 年には Sun らが波長 447 nm の光を用いて水素終端化シリコン(100)面に 1-ヘキサデセン分子を自己集積化させた例を報告した[20]。このような可視光域の光を用いた場合には、シリコンラジカルが生成しない他の反応経路を通して SAM が形成されていると考えられる。しかし、その反応経路についてはほとんど明らかになっていない。

SAM 形成に熱励起法を用いる場合は、通常 100 ~ 200 °C という温度を用い、溶液中で反応させる。この場合、基板や吸着分子が熱の影響により分解、変性する可能性がある。これに対して紫外光を用いた場合は基板や吸着分子への影響が低減される。また、フォトマスクを利用し、光照射領域を制限することにより基板上の特定の位置に選択的に SAM を形成することも可能となる。さらに紫外光ではなく可視光を用いた製膜が可能となると、吸着分子の選択の幅が広がる。紫外域に吸収帯のある多くの生体分子、あるいは機能性分子では、紫外光の吸収は変性、分解、もしくはコンホメーションの変化をもたらす、その活性が失われる可能性があるが、紫外光ではなく可視光を製膜に用いることで、このような生体活性をもつ分子を、状態を保持したまま基板に固定化することができると期待される。以上のような背景のもと、本研究では可視光を用いて直接結合型 SAM を形成し、得られた SAM の諸物性および構造を調べた。また、反応メカニ

ズムに対しての知見を得るために、反応の波長依存性、基板のドーパント濃度依存性を調べた。この研究により可視光による SAM 形成の可能性が明らかとなり、使用可能な原料分子、使用可能な基板のドーパント濃度が多様化する。また、可視光による SAM 形成の反応経路に関しての知見が得られる。

1.4 シリコン直接結合型 SAM の応用

リソグラフィーにおいて、フォトレジスト膜の膜の薄さや均一性はより良い空間分解能を得る為に重要な因子である。SAM は、一般的な高分子のフォトレジスト膜と比べて非常に薄く、また均一であり、フォトレジスト膜としての応用を期待されている。SAM の中でも特にシリコン基板上の SAM は実デバイスへの応用の観点から注目されている。上述のように、シリコン基板上の SAM としては、いわゆるシラン系の SAM が有名であり、このフォトレジスト膜としての応用について、いくつかの報告がある[21,22]。しかしながら、露光の後のエッチングのことを考えると、シラン系 SAM の場合は界面のシリコン酸化膜のエッチング耐性が弱い為に、実用化は難しいと考えられている。一方、直接結合型 SAM は SAM と基板の界面にシリコン酸化物を介在せず、エッチング耐性に優れていると考えられる。そこで、直接結合型 SAM のフォトレジスト膜としての可能性を調べる必要がある。

通常フォトパターニングの工程は光化学反応に基づいているので、パターニングに用いる光源が重要となる。杉村らはキセノンエキシマランプから出射される波長 172 nm の光を用いてシリコン基板上の SAM のパターニングを行った[22,23]。この波長の光は真空紫外(VUV)光と呼ばれ、酸素分子を励起して活性酸素種を発生させる。これにより、試料表面の有機物汚染は酸化され、分解、除去される。この VUV を用いた洗浄法は、既に表面の清浄化の手法として実用化されている。化学成分の点からも量的にも、SAM は有機物汚染と大差なく、したがって、SAM もこの光洗浄によって除去でき、マイクロスケールのフォトマスクを通して露光すれば、露光領域だけが光洗浄され、結果的に SAM がマイクロパターン化される[22-24]。また、分解過程では SAM 表面が酸化して COOH 基になっていると言われており[23]、SAM の表面活性化という観点からも興味深い。しかし、直接結合型 SAM に関して、VUV による露光を行い、その時間経過を詳細に調べた例はない。そこで本研究では、直接結合型 SAM が VUV 光照射に対してどのように変化するかを調べた。VUV 光の波長としては波長 172 nm のエキシマランプからの出射光を用いた。初めはパターンの無い状態で VUV を用いて SAM を露光し、マクロ的な状態の変化を調べ、次に実際にパターンのある状態で SAM を露光し、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)およびケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin probe Force Microscope, KFM)により、摩擦力と表面電位の変化を調べた。パ

ターンを用いることで、実際に SAM がマイクロパターン化されることを確かめられる。パターンを用いるもう一つの利点として、AFM, KFM による観察が挙げられる。AFM, KFM によって表面の状態を調べる時は、別々に用意した試料を観察するよりも、同一視野内に、露光されている領域と露光されていない領域を用意し、同時に観察する方が、比較が行いやすい。

上述したように、直接結合型 SAM はシラン系 SAM に比べてエッチング耐性が高いと考えられる。アルケン分子と水素終端化シリコンの組み合わせによって得られる SAM では SAM とシリコンが Si-C 結合によって結ばれていると言われている。一方、アルコール分子、アルデヒド分子も水素終端化シリコンと反応し、直接結合型 SAM を形成する。この場合は、SAM とシリコンが Si-O-C 結合によって結ばれていると言われている。以後、これらを Si-C SAM および Si-O-C SAM と呼ぶ。これらの化学エッチングに対する耐久性は、これらをレジスト膜として応用する上で重要な知見となる。また、SAM 末端基がアミノ基等の化学反応性のある官能基となるように SAM を設計すれば、DNA やタンパク質などをさらにその上に接合し、表面の機能性を高めることが可能である。このような生体分子を直接シリコン表面に固定化する技術は、バイオセンサーなどへの応用が期待されている。こういった種々のデバイスを実用デバイスに応用する為には、回路を形成するためのパターンニングが不可欠である。その過程は、フッ化水素酸 (HF) などの薬液による化学エッチングを含むケースが多い。また、酸や塩基を用いた縮合反応や加水分解反応によって表面の官能基にさらに機能性を持たせるという手法も考えられている[25]。すなわち、シリコン直接結合型 SAM を実デバイスに応用する為には、SAM の HF や酸、塩基に対する化学的耐久性が非常に重要となる。Si-C SAM は共有結合を通して基板と接合しているため強い化学的耐久性を持つと考えられる。一方、Si-O-C SAM も Si-C SAM と同様に共有結合を介して基板と接合しているものの、Si-C 結合と比較して Si-O-C 結合は反応性が高く、化学的耐久性は Si-C SAM と比較して弱いと考えられる。これらの SAM の化学的耐久性についてはある程度の報告例があるが[26,27]、その時間変化を AFM などを用いて詳細に報告した例はない。そこで、ここでは直接結合型 SAM のエッチングに対する時間変化を、特に Si-C SAM と Si-O-C SAM の比較しながら調べた。

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究の目的は大きく分けて 2 つである。1 つ目は、本研究では可視光を用いて直接結合型 SAM を形成し、得られた SAM の諸物性および構造を調べることと、反応メカニズムに対しての知見を得ることである。2 つ目は、シリコン直接結合型 SAM が実デバイスに応用可能であるかどうかを検討することである。

具体的には、まず第2章で可視光励起法を用いて直接結合型 SAM を形成し、熱励起法および紫外光励起法によって得られた SAM と比較する。次に第3章、第4章で、その波長依存性、および基板のドーパント濃度依存性を調べる。この研究により可視光による SAM 形成の可能性が明らかとなり、使用可能な原料分子、使用可能な基板のドーパント濃度が多様化する。また、可視光による SAM 形成の反応経路についての知見が得られる。次に第5章では直接結合型 SAM に VUV 光を照射し、その時間経過を調べる。また、フォトリソグラフィが可能であるかどうかを調べる。第6章では直接結合型 SAM の化学的耐久性を調べる。論文構成のフローチャートは図 1-6 のようである。

シリコンに直接結合した自己集積化単分子膜の形成とその応用（題目）

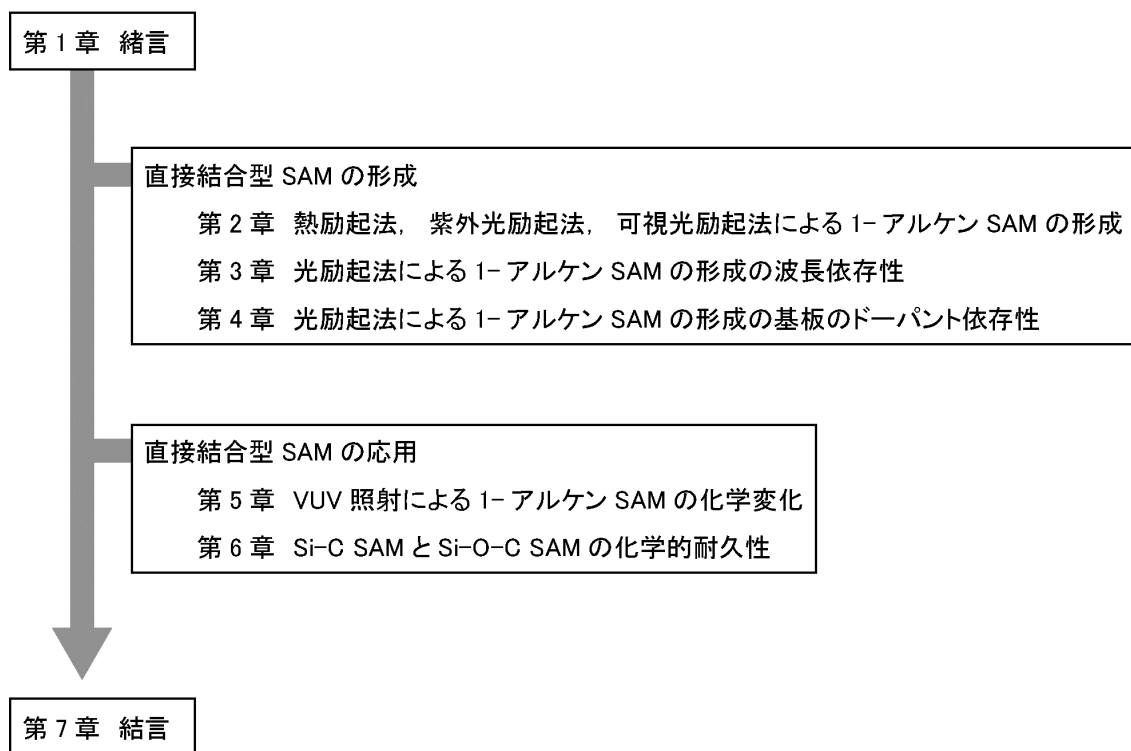


図 1-6 本論文の構成

参考文献

- [1] Ulman, A.: *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blogett to Self-Assembly* (Academic Press, San Diego, CA, 1991).
- [2] For a review see: Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533 - 1554.
- [3] Love, J.C.; Estroff, L.A.; Kriebel, J.K.; Nuzzo, R.G.; Whitesides, G.M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103 - 1169.
- [4] (a) Sugimura, H In *Self-Assembled Monolayer on Silicon. Nanocrystalline Materials, Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications*: Tjong, S.C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2006; Chapter 3. (b) 杉村博之 自己集積化分子膜; 12.4 版; (<http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>).
- [5] Biegelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513 - 538.
- [6] Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 594 - 596.
- [7] Maoz, R.; Sagiv, J. *Langmuir* **1987**, *3*, 1045 - 1051.
- [8] Wasserman, S. R.; Tao, Y. -T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074 - 1087.
- [9] Moses, P.R.; Murray, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7435 - 7436.
- [10] Osa, T.; Fujihira, M. *Nature* **1976**, *264*, 349 - 350.
- [11] Nuzzo, R.G.; Allara, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481 - 4483.
- [12] Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631 - 12632.
- [13] For a review see: Buriak, J.M. *Chem. Commun.* **1999**, 1051 - 1060.
- [14] For a review see: Buriak, J.M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271 - 1308.
- [15] For a review see: Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 23 - 34.
- [16] For a review see: Leftwich, T.R.; Teplyakov, A.V. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 1 - 71.
- [17] Pai, S.; Doren, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4422 - 4427.
- [18] Cicero, R.L.; Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *Langmuir* **2000**, *16*, 5688 - 5695.
- [19] Stewart, M.P.; Buriak, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7821 - 7830.
- [20] Sun, Q.-Y.; de Smet, L.C.P.M.; van Lagen, B.; Wright, A.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1352 - 1355.
- [21] Dressick, W.J.; Calvert, J.M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 5829 - 5839.
- [22] Sugimura, H.; Hanji, T.; Takai, O.; Masuda, T.; Misawa, H. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 103 - 107.
- [23] Saito, N.; Kadoya, Y.; Hayashi, K.; Sugimura, H.; Takai, O. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 2534 - 2537.
- [24] Takakusagi, S.; Uosaki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 8961 - 8966.

- [25] Sieval, A.B.; Linke, R.; Heij, G.; Meijer, G.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Langmuir* **2001**, *17*, 7554 - 7559.
- [26] Boukherroub, R.; Morin, S.; Sharpe, P.; Wayner, D.D.M. *Langmuir* **2000**, *16*, 7429 - 7434.
- [27] Gorostiza, P.; Henry de Villeneuve, C.; Sun, Q.Y.; Sanz, F.; Wallart, X.; Boukherroub, R.; Allongue, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5576 - 5585.

第2章 熱励起法, 紫外光励起法, 可視光励起法による1-アルケン SAM の形成

2.1 緒言

2.1.1 水素終端化シリコン

実験結果について述べる前にまず水素終端化シリコンについての基本的な事柄を簡単に説明する. 広く流通しているシリコン基板としては面方位(100)の基板があり, 次いで面方位(111)の基板がある. ここで, 結晶学的に正しい表記は{100}であるが, 表面科学の分野では(100)と表記することが多い. なお, 本実験で用いた基板の面方位は(111)である. ダイヤモンド構造を持つシリコン結晶の単位格子内の原子配列を図2-1に示す. 太破線で示す(111)面で切った断面を, これと垂直な方向で紙面に向かって手前側から見ると図2-2のようになる. これは面方位(111)のシリコン基板の表面である. 図2-1の太破線の三角形が, 図2-2の三角形に対応している. ただし, 図の中心にある薄い色のシリコン(Si)原子は面よりも手前に存在し, 面内には存在しない. これをさらに広い範囲で見たものが図2-3である. 結合の手を細い破線で示している. 4つ目の結合の手が紙面の奥に伸びて奥のSi原子と結合しているSi原子を薄い色で, 4つ目の結合の手が紙面の手前に伸びているものを濃い色で示してある. 例えばこの図の中心にある薄い色のSi原子は紙面より少し手前側に位置しており, 紙面上の周りの3つの原子と結合している. 4本目の結合の手は紙面のさらに手前側に伸びている. 面方位が(111)のシリコン基板を水素終端化すると, この薄い色のSi原子の手前側にH原子が結合し, 1つのH原子で終端した(monohydride)状態となる(図2-4(a)). ちなみに面方位が(100)のシリコン基板を水素終端化すると表面のSi原子が2つのH原子により終端された(dihydride)状態となる(図2-4(b)).

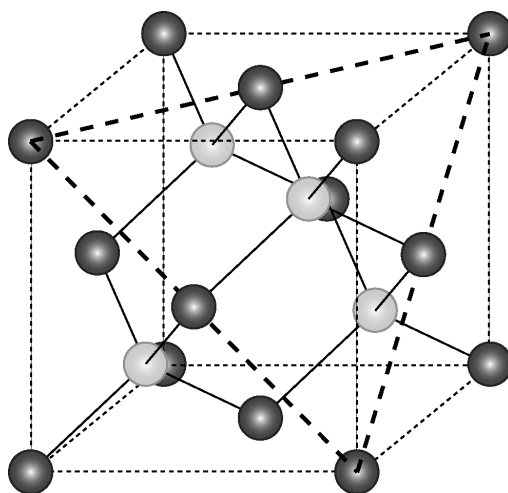


図2-1 ダイヤモンド構造を持つシリコン結晶の単位格子

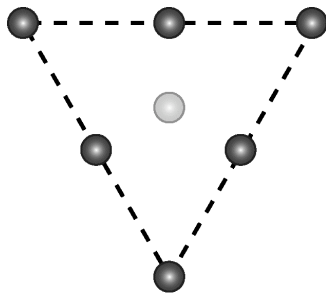


図 2-2 Si(111)面の Si 原子(図中の三角形は図 2-1 の太破線の三角形に対応)

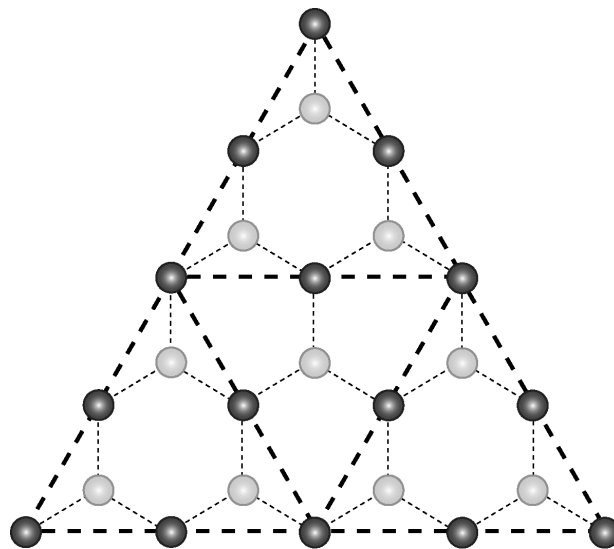


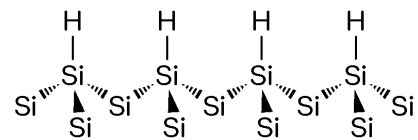
図 2-3 Si(111)面の Si 原子

(図中の破線は共有結合の手.

濃い色で示した Si 原子の 4 本目の手は奥に,

薄い色で示した Si 原子の 4 本目の手は手前に伸びている)

(a)



(b)

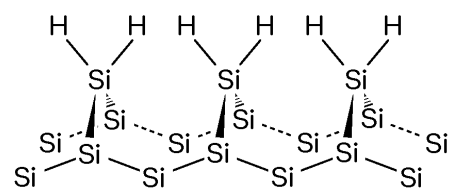
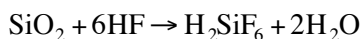


図 2-4 (a)水素終端化シリコン(111)および(b)水素終端化シリコン(100)の模式図

ところで、一般にシリコン基板は、その表面に厚さ 2 nm 程度の自然酸化膜がある。本実験では水素終端化に HF 水溶液と NH₄F 水溶液を併用して湿式エッチングを行ったが、これらの溶液は酸化シリコンを溶解する役目も果たしている。HF 水溶液によって酸化膜が溶解し、さらにシリコンが溶解する時の化学反応式を以下に順に示す。



前者は酸塩基反応であり後者は酸化還元反応である。HF 水溶液によるエッチングの後、表面は多少の凹凸を持っており、ダイハイドライド状態の Si 原子とモノハイドライド状態の Si 原子ができる。NH₄F 水溶液によるエッチングの際にはダイハイドライド部分が優先的にエッチングされるために、最終的に原子レベルで平坦な表面が得られる。水素終端化時に酸素が多いとエッチピットができることがある[1]。エッチピットとは溶存酸素によりシリコン基板表面が原子オーダーで部分的に酸化され、その部分が HF 水溶液や NH₄F 水溶液により溶解されることによってできる、三角形をした凹みのことである。また本実験では行っていないが、超高真空中で乾式で水素終端化を行う時は、まずフラッシュアニーリングを行い表面酸化膜を除去してから励起した原子状態の H 原子を導入する。フラッシュアニーリング時には、高温では Si と SiO₂ から蒸気圧の高い SiO が生成され、これが蒸発することで酸化膜が除去される。

さて、次に水素終端化 Si(111)面の表面の H 原子の密度について述べる。シリコン結晶は上で述べたように図 2-1 のようなダイヤモンド構造をしており、その断面は図 2-2, 2-3 のようになる。いま、水素終端化(111)面上の Si-H 結合の密度、別の言い方をすれば、水素原子の密度を考える。図 2-3 で図中の細い破線で区切られた 6 角形を考えるとこの内部には 1 つ分の H 原子(Si-H 結合)が存在し、これが繰り返しの単位となっている。いま、(111)面に垂直な方向から見た時にこの太い破線で描かれた 6 角形の面積は Si 原子同士の共有結合距離を a として $\frac{4}{\sqrt{3}}a^2$ である。シリコン結晶の Si-Si 共有結合の原子間隔は 2.352 Å である[2]。従って、水素終端化 Si(111)面上の水素原子(Si-H 結合)の密度は $0.07828 \text{ Å}^{-2} = 7.828 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。

次にオフ角について説明する。オフ角はミスカット角(mis-cut angle)とも呼ばれ、理想的な面方位、例えば(111)面、に対して実際の表面が何度傾いているかを示す角度である。なお、オフ角と似た言葉にオリフラという言葉が有る。これもウェハを扱う上で重要な単語であるが、オリフラとはオリエンテーションフラット(orientation flat)の略で、ある方位に平行にウェハの端の部分をカットする場合に、そのカットされてできた弦の部分を目指す言葉である。単結晶を切断してウェハとする際に、ラウエカメラ等を用い、例えば[112]方向に向かって何度傾けて切断するかを制御することも可能である。このよう

に(111)面からいくらか傾いた面を水素終端化すると，その表面にはテラス(terrace)とステップ(step)という名称の形状が現れる．図 2-5 はカットする前の結晶の様子とカットした後の結晶の表面の断面の様子を模式的に示している．テラスとは同じ(111)面の原子の並ぶ面のことで，ステップとはテラスとテラスの境界にある段差のことである．水素終端化シリコンの表面の場合，Si 原子の共有結合距離を a とすれば面間隔 d_{111} は $\frac{4}{3}a$ であるのでシリコンの単原子ステップの高さ h は 3.136 \AA となる．さて，オフ角 θ とテラスの幅 L とステップの高さ h の関係は図 2-5 の模式図から明らかなように $\tan\theta = \frac{h}{L}$ である．ミスカット角度を 0.5° とすると， θ が十分小さいので，単位をラジアンにすることに注意して， $L = \frac{h}{\theta}$ とでき，ステップ高さ $h = 3.136 \text{ \AA} = 0.31 \text{ nm}$ から $L = 35 \text{ nm}$ と計算できる．

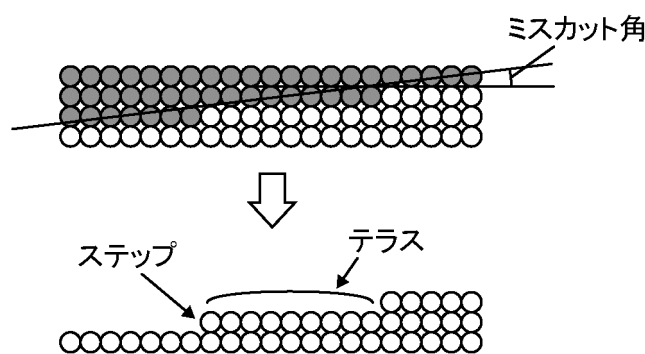


図 2-5 テラスとステップの模式図

2.1.2 直接結合型 SAM

第 1 章では直接結合型 SAM の形成手法として熱励起法や紫外光励起法が一般的であるが，最近になって可視光を用いる方法が報告されたこと，しかしそのメカニズムには不明な点が多いこと，さらには可視光を用いるメリットに関して説明した．ここではまず，現状で上記の三種類の手法における SAM 形成メカニズムに対していままで明らかになっていることを，第 1 章よりも詳しく紹介する．

最初の直接結合型 SAM の報告は 1993 年に Linford らによって行われた[3]．彼らは，直接結合型 SAM は次のような式で表されるアルキルラジカル($R\bullet$)と水素終端化シリコンの反応によって形成できるという仮説を立てた：

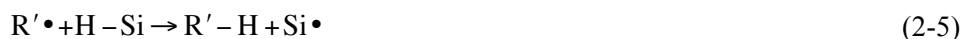


彼らはジアシルペルオキサイドからアルキルラジカルを生成し、このアルキルラジカルが水素末端化表面の Si-H 結合と反応して直接結合型 SAM が形成されたことを報告した。

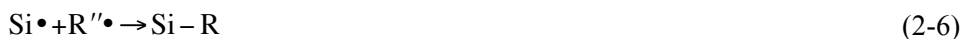
続いて 1995 年に同研究グループはジアシルペルオキサイドとアルケン分子(オレフィン分子)の両方を基板上に用意することでも SAM が得られること、さらにはアルケン分子だけを基板上に用意した場合でも、熱励起法によって SAM が得られることを報告した[4]。しかしこの時は上記のジアシルペルオキサイドから SAM が形成したことと、ジアシルペルオキサイドとアルケン分子の両方の存在下で SAM が形成したことの二つに関してはその反応機構の提案を行ったものの、アルケン分子のみからの SAM 形成に関しては、似たような反応機構が有るかもしれない、と記述するにとどまった。この論文で紹介されたジアシルペルオキサイドからの SAM 形成の反応は以下のである。まず、(2-3)式、(2-4)式に示したように、ジアシルペルオキサイドが分解して 2 つのアルコキシラジカルになり、さらに分解してアルキルラジカルとなる。



そしてこれらのアルキルラジカルの中の 1 つ(これを $\text{R}'\cdot$ と記す)が、水素末端化表面から水素を引き抜き、シリコンラジカルが生成する。なお、これは(2-1)式と同じである。



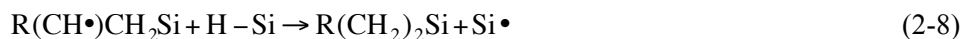
次にこのシリコンラジカルと(2-4)式で生成された別のシリコンラジカルが反応し、Si-R 結合が生成される。



あるいは、(2-3)式で生成されたアルコキシラジカルと反応してアルコキシ結合を介したアルキル鎖のシリコンへの接合もあり得る。ただしこれは生成された分子膜の一部にすぎないことが分かっている。多くは(2-5)式で生成される直接結合となっている。そして、ジアシルペルオキサイドとアルケン分子の両方の存在下での SAM 形成については、以下のように考えられている。すなわち、これらの(2-3)～(2-6)式の反応に加えて、まず、(2-5)で生成されたシリコンラジカルに、アルケン分子が(2-7)式のように反応する。



この際、アリル位、別の表現では β 位の水素が引き抜かれた状態となっているが、このラジカル状態は共鳴構造を取る為に比較的安定であると考えられる。次に(2-7)式の右辺の炭素ラジカルが、再近接の Si-H 結合から水素原子を引き抜く。



あるいは、(2-7)式の右辺の炭素ラジカルが、他のアルケン分子から水素を引き抜くことも考えられる。その際はやはり共鳴構造を取り安定である、アリル位の水素が抜けたラジカルが生成される。



このラジカルは(2-5)式, (2-6)式に従って反応する. ここで重要なことに, (2-5)式でシリコンラジカルが生成されれば, あとはアルケン分子さえ有れば(2-7)式と(2-8)式で連鎖反応が起こる. 以上が, Linford らによって提案されたジアシルペルオキサイドからの SAM 形成と, ジアシルペルオキサイドとアルケン分子の両方の存在下での SAM 形成の反応メカニズムである. 上記の様に, アルケン分子のみからの熱励起法による SAM 形成に関しては, この時の報告では, 似たような反応機構が有るのだろう, と記述するにとどまっている.

アルケン分子のみからの SAM 形成のメカニズムに関して現在もっとも広く受け入れられている説は, なんらかの原因で Si-H 結合が分解してシリコンラジカルが生成し, これにより(2-7)式, (2-8)式の連鎖反応が起こるというものである. 上記の反応式を模式的に表すと, 熱励起法における SAM 形成は, 図 2-6 のようになる. なお, Lopinski らは STM を用いて水素終端化表面から水素を引き抜きシリコンラジカルを生成させ, シリコンラジカルが有れば, ラジカル連鎖反応が起きて SAM が形成されることを示している[5,6].

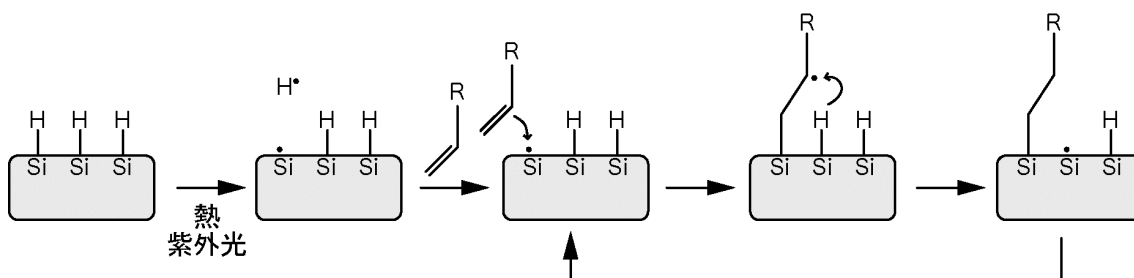


図 2-6 現在もっとも受け入れられている熱励起法および紫外光励起法による直接結合型 SAM の形成機構 (radical-based mechanism)

図 2-6 の反応経路を見れば, 第 1 章で示した, 金-チオール系の SAM や, 酸化物介在型 SAM(シラン系の SAM)では基板と分子の間の結合が比較的弱く, 一度吸着した分子が一度外れて全体としてより安定な位置や配向性で再吸着しうののに対して, 直接結合型 SAM では基板と分子の間の結合が比較的強く, 分子が基板に一度吸着するとそれ以降外れて再吸着するとは考えられない. そのような観点では, 直接結合型 SAM は明らかに他の SAM とは異なり, この直接結合型 SAM を SAM に分類して良いかどうかには疑問が残る. 実際この点に留意して我々と同様の SAM を本文中で monolayer (単分子膜) と表現している論文もある[7]. しかしこれは定義の問題であるとしてここではこれ以上議論しない.

Si-H 結合の分解の原因に関して以下の 3 つの可能性が挙げられる。

(a)水素終端化シリコン表面には、水素終端化した時点からダングリングボンドという欠陥が存在する

(b)熱により Si-H 結合が乖離する。わずかな割合でも乖離すれば、連鎖反応で SAM が形成する

(c)水素終端化シリコン表面には、水素終端化した時点からなんらかの欠陥が存在し、それにより、熱による Si-H 結合の乖離が起こりやすい

(d)アルケンの存在下で熱励起するとシリコンラジカルができる（たとえばアルケンの 2 重結合がある確率で水素を引き抜く）

(e)Si-H 結合の分解ではなく、別の反応機構が存在する

ここで(a)は温度が高くないと反応しないという結果と矛盾しているし、表面ラジカルが、水素終端化処理が終わってから熱製膜が始まるまでの間に大気中で安定して存在できないと思われる。(b)に関して、一般的な熱励起法で用いられる 100 ~ 200°C の温度域において、Si-H 結合の乖離がどの程度の割合で起こるのかを考える。Si-H 結合のエネルギーは 79 ~ 84 kcal/mol, 結合 1 つ当たりでは 5.50×10^{-19} J である[8]。ボルツマン分布

で考えると、あるエネルギー E を超える割合 $p(E)$ は $\exp(-\frac{E}{kT})$ で与えられる。ここで、 k

はボルツマン定数、 T は温度(K)である。200°C, つまり 473 K において 5.50×10^{-19} J を

超える割合は、 2.7×10^{-37} である。振動数因子 ν は一般的に h をプランク定数として $\frac{kT}{h}$

で与えられ、この場合は $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ となる。前項より、Si(111)表面に存在する S-H 結合の数は $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。従って、一般的な熱励起法で用いられる 200°C において基板上で Si-H 結合が解離している割合は、 $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、ほとんどない。また、

(2-7)式と(2-8)式から成る連鎖反応について、ラジカルから最近接のシリコン原子は、3 つ存在する。その 3 つのシリコン原子からの水素の引き抜きが、等確率で起こると仮定し、すでにそのシリコンにアルキル鎖が接合していれば、水素の引き抜きが起こらず、反応は停止すると仮定すると、平均で 77 回の連鎖反応で、反応が停止することが単純な計算で求められる[9]。1 つの基板上で Si-H 結合が解離している割合、連鎖反応は平均で 77 回繰り返されるということ、熱励起法においては通常は 2 h 程度の製膜時間で SAM が形成していることを考えれば、(b)が妥当ではないことがわかる。(e)の候補としては Liu ら[7]の報告した微量の溶存酸素を伴った反応が考えられる。この報告では厳密にはアルキン分子と水素終端化シリコンとの反応に付いて報告されているが、同様の反応機構はアルケン分子と水素終端化シリコンとの間にも起こりうると考えられる。しかし、この溶存酸素を伴った反応では、シリコン原子とアルキル鎖の結合の間には酸素原子が介在する。一方で Linford らの報告[4]では、シリコン原子とアルキル鎖が直接に結

合していることが確かめられているため、この溶存酸素を伴った反応は妥当ではない。この他の反応機構としては、Coletti ら[11]が提案した、シリコンラジカルを経由しない反応機構であり、この場合には、模式的に図 2-7 に表したように、アルケン分子の二重結合部分が、水素終端化表面の Si-H 結合に平行に近づき、四員環構造を経て、シリコンと炭素が直接結合される。彼らは、密度汎関数法を用いてシリコンラジカルを経由する反応機構(図 2-6, radical-based mechanism)の活性化エネルギーが $56 \sim 66 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、一方、四員環構造を経る反応機構(図 2-7, concerted mechanism)が $79 \sim 81 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、後者の方が前者に対してかなり活性化エネルギーが小さく、現実的な反応機構であることを示した。

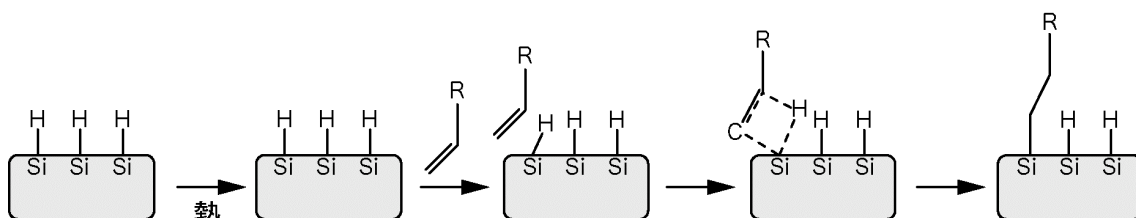


図 2-7 Coletti らによって提案された熱励起法による直接結合型 SAM の形成機構
(concerted mechanism)

熱励起法に関しては以上のように、はっきりとしたメカニズムの解明がなされているわけではないものの、数多くの関連した論文が出版されている。一方、熱で反応を励起する方法に対して光で反応を励起するかどうか、という問題に対しては Effenberger らが 1998 年に初めて取り組んだ[12]。光を用いるメリットに関しては第 1 章を参考にされたい。この発表を機に、光励起法を用いて SAM を形成した研究が多くなされているが、そのほとんどは紫外光を用いている[13]。紫外光励起法の場合は、先のシリコンラジカルを経由する反応機構において問題になった、シリコンラジカル生成については明らかである。すなわち、Si-H 結合のエネルギー $79 \sim 84 \text{ kcal/mol}$ に対応する光の波長は 350 nm であるから[8,11]、この波長以下の光を照射すれば Si-H の結合を乖離することができ、シリコンラジカルを生成することができる。すなわち、紫外光励起法の SAM 形成の反応機構は、現在広く受け入れられている熱励起法のそれとほぼ同じになる(図 2-1)。ここで、Effenberger らの研究[12]では、光励起法においてもっとも効率の良い波長は 385 nm であったと報告している。これは上記の Si-H 結合のエネルギーから計算される Si-H 結合の乖離に必要な光子の波長とは一致しないが、この結合エネルギーがシリコンの小さなクラスターを用いて密度汎関数法で計算した値であることを考えれば

説明がつく．また、彼らは各波長において、光の強さを一定にした実験は行っていないので、各波長における効率を正確に比較はできず、実際にはもっと短い波長の方が SAM 形成の効率が良い可能性もある．

可視光励起法による直接結合型 SAM の形成に関して積極的に研究した例は、上述の Effenberger ら[12]の研究を除けば 2001 年の Stewart らの報告[14]が初めてである．彼らは単結晶のシリコンではなく、多孔質シリコンを水素終端化し、カットオフ波長 400 nm のローパスフィルター(波長が 400 nm より長い光が透過する)を用いて、その表面に直接結合型 SAM を形成した．彼らは反応メカニズムに関して、可視光による正孔電子対の生成を提案した．アルケン分子の二重結合部分が、可視光によって生成された正孔に対して求核的に近づき、Si が 5 つの共有結合をもつ状態を経て、正孔と同時に生成されていた電子がその反応部分に来ることで、Si は最終的に 4 つの結合手を持つ安定した状態となるモデルである．

2003 年に de Smet らが、447 nm の単色光を用いて Si(100)表面に機能性官能基を持ったアルケン分子から直接結合型 SAM を形成し、それを報告している[15]．同グループは翌年の 2004 年に、より基本的なメチル基末端のアルケン分子を、447 nm の単色光を用いて Si(100)表面に固定化し、その比較を報告している[16]．彼らは反応機構としては、上記の Stewart らが報告したものと同一機構が働いているかもしれないと言っている．さらに 2004 年に同研究室から、447 nm の単色光を用いて 1-dodecene を Si(111)表面に固定化し、これを STM を用いて観察した結果が報告されている[17]．可視光を用いた直接結合型 SAM の形成について、これまでは FTIR や XPS などの分光法を用いて確かめられてきた．物理的形狀を詳細に観察した例は初めてである．ここでは彼らは、SAM が島状成長する様子を確認している．Stewart らが報告したものと同一機構では、島状形成の説明がつかない．彼らは、この時には、はっきりした機構の提案をしなかったが、おそらく炭素ラジカルが関与し、これが表面のシリコン原子から水素を引き抜き、radical-based mechanism が起こるのであろうと予想した．

さらに翌年の 2005 年に、再び同研究グループはさらに基礎的な研究の結果を発表した[18]．彼らは n 型や p 型のシリコン基板を用い、波長 447 nm の単色光を用いて時間変化を調べた結果、また波長 658 nm の光を用いても SAM が形成することを発表した．彼らは結論として、波長 254 nm から波長 658 nm の間で、どの波長を用いてもアルケン分子の固定化が、Si(111)表面にも Si(100)表面にも可能であること、ハイドロプ n 型、ロードープ n 型、ロードープ p 型、ハイドロプ p 型の順番で SAM 形成が速いことを示した．これらの結果と、上記の SAM 形成が島状成長モデルとなっていることから、彼らは図 2-8 に示すような反応機構を提案した[18]．可視光照射により、基板内では正孔と電子が励起され、この正孔が近くにあるシリコン原子に対して、アルケン分子のビニル基が求核的に近づき、Si-C 結合が作られる．この時、アルケン分子の元々の β 位にラ

ジカルが生成する．このラジカルが表面の Si-H 結合から水素原子を引き抜き、シリコンラジカルが生成し、ここから図 2-6 に示したものと同様のラジカル連鎖反応が起きると説明している．

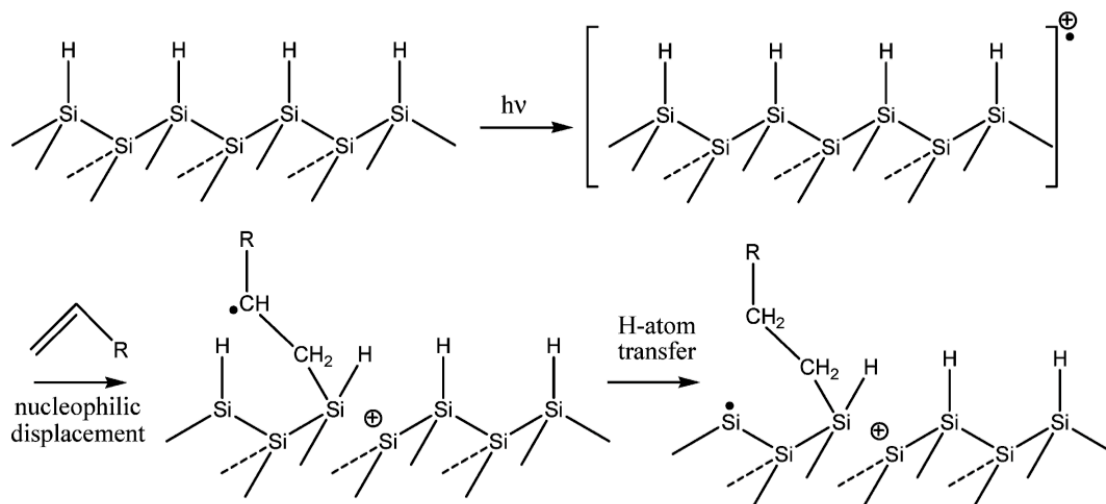


図 2-8 Sun らによって提案された可視光励起法による直接結合型 SAM の形成機構 [18]

以上のように、可視光励起によるシリコン直接結合型 SAM 形成反応はいくつか報告されているものの、その報告例は少なく、また熱、紫外光を用いて製膜された SAM と同じ特性を有するかどうかを AFM を用いて SAM の質まで詳しく比較した論文は無い。また、メカニズムに関しても疑問が残されている。

SAM 形成に熱励起法を用いる場合は、通常 $100 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ という温度を用い、溶液中で反応させる。この場合、基板や吸着分子が熱の影響により分解、変性する可能性がある。これに対して紫外光を用いた場合は基板や吸着分子への影響が低減される。また、フォトマスクを利用し、光照射領域を制限することにより基板上の特定の位置に選択的に SAM を形成することも可能となる。さらに紫外光ではなく可視光を用いた製膜が可能となると、吸着分子の選択の幅が広がる。紫外域に吸収帯のある多くの生体分子、あるいは機能性分子では、紫外光の吸収は変性、分解、もしくはコンホメーションの変化をもたらす、その活性が失われる可能性があるが、紫外光ではなく可視光を製膜に用いることで、このような生体活性をもつ分子を、状態を保持したまま基板に固定化することができると期待される。

そこで熱、紫外光、可視光を用いて 1-ヘキサデセン SAM を形成し、得られた SAM の諸物性および構造を比較することを目的とした研究を行った。シリコン直接結合型

SAM の原料分子として 1-アルケン分子が一般的であること, SAM 構成分子としては分子間相互作用の観点からある程度の長さをもった直鎖状分子が良いこと, の 2 つの理由から原料分子として 1-ヘキサデセンを用いた.

2.2 実験方法

2.2.1 シリコンウェーハーと試薬

本実験で使用した試料について述べる. 表 2-1 に, 本実験で用いたシリコンウェーハーの性状を記す. 実験ではこのウェーハーをダイヤモンドペンを用いて適当な大きさの基板に切り出し, これを水素終端化したり, SAM 形成処理を施す等して試料とした. 表 2-2 に, 本実験で用いた試薬に関する情報をまとめた. フッ酸およびフッ化アンモニウムは水素終端化処理に, 1-ヘキサデセン($\text{CH}_2=\text{CHC}_{14}\text{H}_{29}$)は形成する SAM の原料分子として用いた. フッ酸は超純水で 10 倍に希釈して 5% とし, 使用した. 1-ヘキサデセンは二種類の純度を区別無く用いた. 図 2-9 に 1-ヘキサデセンの構造式を示す.

表 2-1 シリコンウェーハーの性状

面方位	オフ角	ドーパント元素	比抵抗	厚み
(111)	$< 0.6^\circ$	P(リン)	1 - 10 $\Omega \text{ cm}$	$525 \pm 25 \mu\text{m}$

表 2-2 本実験で用いた試薬に関する情報

試薬名	純度	濃度	製薬会社	備考
HF 水溶液	N/A	50% (vol.)	森田化学工業株式会社	半導体用
NH_4F 水溶液	N/A	40% (vol.)	ダイキン工業株式会社	半導体用
1-ヘキサデセン	$>90\%$	100%	東京化成工業株式会社	—
1-ヘキサデセン	$>99\%$	100%	東京化成工業株式会社	—



図 2-9 1-ヘキサデセンの構造式

2.2.2 シリコン基板の水素終端化

表 2-1 に示した性状のウェーハーをダイヤモンドペンを用いて適当な大きさの基板に切り出した。まず、ダイヤモンドペンを用いて基板の表面に直線状の傷をつけ、左半分をスライドガラスにのせ、残り半分をスライドガラスからはみ出るように基板を置き、この両端をピンセットと先を閉じたダイヤモンドペンで押さえることで初めに付けた傷に沿って基板を分割した。次に分割した基板の洗浄を行った。基板上には先の分割の手順で発生したシリコンの小片が飛び散っているため、これを簡単にエタノールで洗い流した。次に、エタノール、超純水、をこの順に用いて超音波洗浄を 20 分間ずつ行った。次に、表面に残った液滴をジェットブローで飛ばし、乾燥させてから、キセノンエキシマランプ(ウシオ電機社製, UER20-172(本体), UEM20-172(ランプハウス), UEP20(電源), ピーク波長 172 nm, 強度 10 mW cm^{-2}) による真空紫外光(VUV)洗浄を 20 分間行った。図 2-10 にエキシマランプ露光装置の模式図を示す。図 2-11 にランプの出射スペクトルを示す。

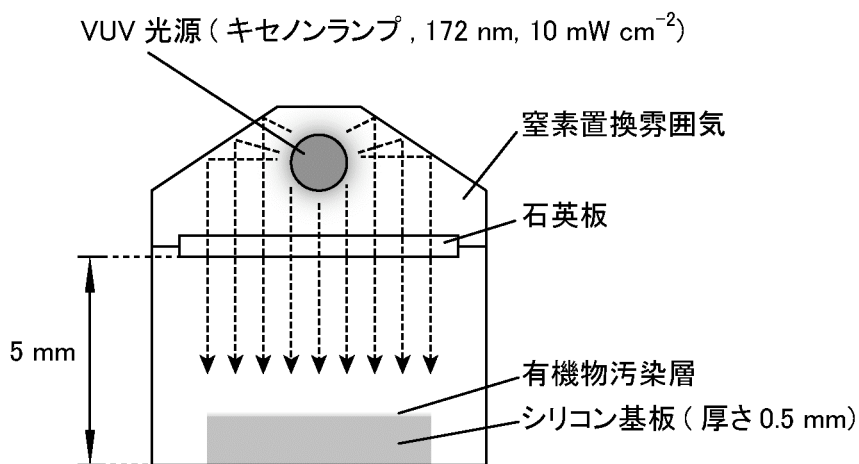


図 2-10 VUV 露光装置の模式図

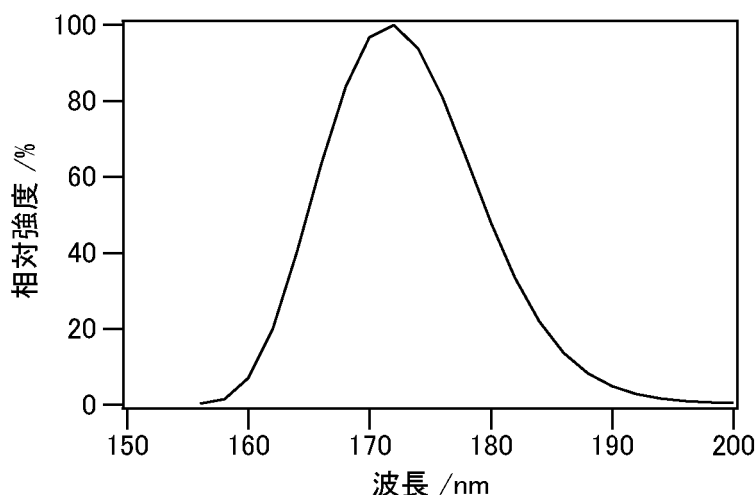


図 2-11 VUV の出射スペクトル

次に水素終端化に使う 6 つのフッ素樹脂製のビーカー(内容積 50 cm^3)と 1 つのフッ素樹脂製のピンセットを 30 分間、超純水($>18.2\text{ M}\Omega$)により超音波洗浄した。超音波洗浄前後に超純水で各 3 回ずつすすぎを行った。2 つのビーカーにそれぞれ約 10 cm^3 の 5% HF 水溶液、約 10 cm^3 の 40% NH_4F 水溶液を入れた。またこれらとは別に 3 つのビーカーに 30 cm^3 程度超純水を入れ、そのうち 2 つを 5% HF 水溶液浸漬後のリンス用に、残りの 1 つを 40% NH_4F 水溶液浸漬後のリンス用にそれぞれ用いた。残りの 1 つのビーカーには容積の半分程度の水をいれ、そこにピンセットを入れた。作業をしていない時はピンセットをここへ戻すようにした。最後に 40% NH_4F 水溶液を入れたビーカーを恒温水槽に入れ、温度を 80°C に保った。

洗浄の終わった基板をピンセットではさみ、5% HF 水溶液に入れ、アルミホイルによりビーカー全体を遮光した。多孔質シリコンを作る際に光を当てながらフッ酸水溶液に浸漬することがある。本実験においては平坦な面を作るために、遮光を行った。5 分後に基板を取り出し、2 つのリンス用ビーカーにくぐらせた後、 80°C に保温してある 40% NH_4F 水溶液に浸漬した。温度を上げる理由は、溶存酸素量を減らすためである。ただし、温度を上げることで反応速度が指数関数的に変化することを考慮しておく必要がある。30 秒後に基板を取り出し、リンス用ビーカーにくぐらせた。その後、ジェットブローアによる乾燥を行い、このあと SAM 形成処理に供した。

2.2.3.1 熱励起法

熱励起法による SAM 形成を行うため図 2-12 のような実験装置を用意した。反応容器は内容積約 360 cm^3 のガラス製の 3 つ口セパラブルフラスコである。これには温度計、

N₂ バブリングのためのガラス管、還流のためのアリーン冷却管が装着してある。外気がアリーン冷却管を通して入ってくるのが無いように、アリーン冷却管の先には、口が細くなるようなガラス器具が取り付けられている。容器内には、SAM を形成する原料分子である 1-ヘキサデセンが入っている。1-ヘキサデセンは常温常圧で液体の物質であり、常圧での沸点は 274 °C である。基板を浸漬する前に 1-ヘキサデセン中の溶存酸素を除去するため 30 分間以上の窒素ガスバブリングを行った。その後容器の蓋を一時的に開け、水素終端化した基板を浸漬し、蓋を閉めて再び 30 分間以上の窒素ガスバブリングを行った。次に、加熱を開始した。温度は 15 分から 30 分で 180 °C に達した。製膜温度を 180 °C とし、製膜時間は 175 °C を超えてから 2 時間とした。この間、温度計の目盛りを読みながらホットスターラーの設定温度を微妙に調節し、温度を製膜温度である 180 °C から誤差 5 °C 以内に保った。加熱により気化した 1-ヘキサデセンは、冷却管により冷却され還流する。スターラーを用いると基板がスターラーの下に入り込むこともあったので、熱による対流およびガスバブリングにより液は十分に攪拌されているとして、本実験ではスターラーは用いないこととした。次に基板を取り出し、ヘキサン、エタノール、超純水を用いてこの順に 5 分間ずつ超音波洗浄した。ヘキサンでの洗浄を省くと、エタノールおよび超純水の洗浄の後に基板状に肉眼で確認できる白い汚染物が残り、1-ヘキサデセンが洗浄できていないと考えられた。1-ヘキサデセンとエタノールのちょうど中間の構造を持つヘキサンを用いれば 1-ヘキサデセン洗浄できると考え、ヘキサンによる超音波洗浄をエタノールによる洗浄の前に行うことにした。実際、このようにすると白い汚染物は消えた。

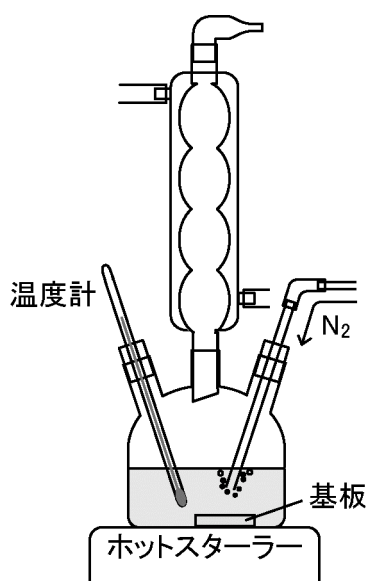


図 2-12 熱励起法のための装置

2.2.3.2 紫外光励起法

紫外光励起法による製膜を行うため図 2-13 のような実験装置を用意した。反応容器は石英製の特注セルである。石英製とした理由は、石英が波長 300 nm 程度の短波長でも透過率が高く、照射光の吸収が起こりにくいからである。原料分子として用いた有機化合物は熱励起法で用いたものと同じ 1-ヘキサデセンである。熱の場合と同様、基板を浸す前に 1-ヘキサデセン中の溶存酸素を除去するため 30 分間窒素ガスバブリングを行った。30 分後、蓋を一時的に開けて水素終端化した基板を浸漬し蓋を閉めて再び 30 分間窒素ガスバブリングを行った。その後、高圧水銀ランプ(朝日分光社製, REX-250)の光を照射した。強度は本体内蔵の減光(Neutral density, ND)フィルターを用いて調節し、 100 mW cm^{-2} とした。照射時間は 1 h とした。製膜処理後、基板を取り出し、ヘキサン、エタノール、超純水を用いてこの順に超音波洗浄した。

この装置は石英製のファイバーを取り付けることで任意の場所に光を照射することができる。ファイバーの先にはレンズを装着でき、装着すると集光して強度が増す。これらのファイバー、レンズを透過した後のキセノンランプのスペクトルを図 2-14 に示す。照射強度はこれらのフィルターやファイバー、レンズを透過した後のものであり、強度の測定は、レーザーパワーメーター(ネオアーク株式会社製 PM335)を用いて、ファイバーから放出される光の強度を実測した。レーザーパワーメーターの検出部には手製の窓が取り付けられており、その形状は $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ としてある。強度測定の際には、レーザーパワーメーターに取り付けた窓の位置が、製膜時のサンプルの位置と同じになるようにした。すなわち実際にサンプル表面に照射される光の強度は、測定強度からさらに石英ガラスの透過率と 1-ヘキサデセン液の透過率を掛け合わせたものになる。

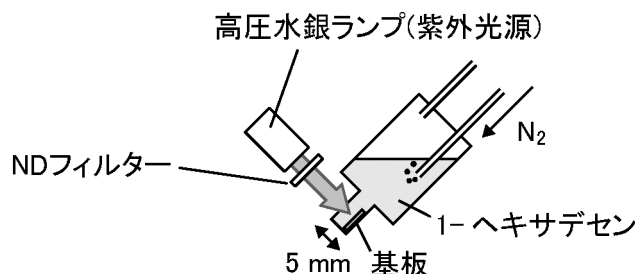


図 2-13 紫外光励起法のための装置

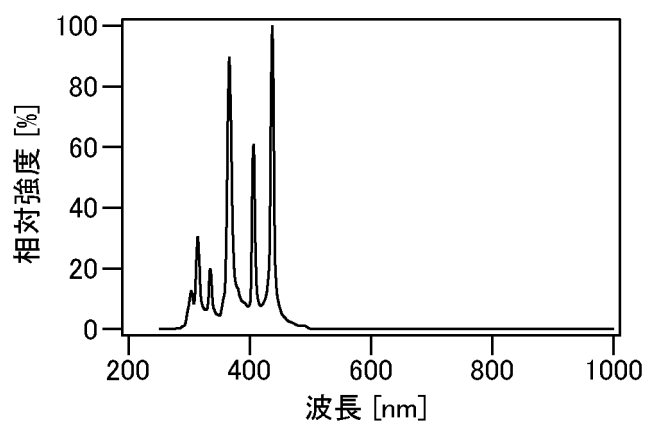


図 2-14 高圧水銀ランプ(紫外光源)の出射スペクトル

ここで参考のため図 2-15 に分光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製, U-3500 形自記分光光度計)を用いて実測した 1-ヘキサデセンの透過スペクトル(セル長 10 mm)を示す. 測定時には波長 300 nm 以上の領域で透過率が 100%を超えて測定されたが, この値を 100%として規格化した. 透過率が 100%を超えて測定された原因は, 参照用に用いたセルが空気で満たされており, セルの石英ガラス部分とセル内部の物質との界面の透過率が異なっていたからであると考えられる.

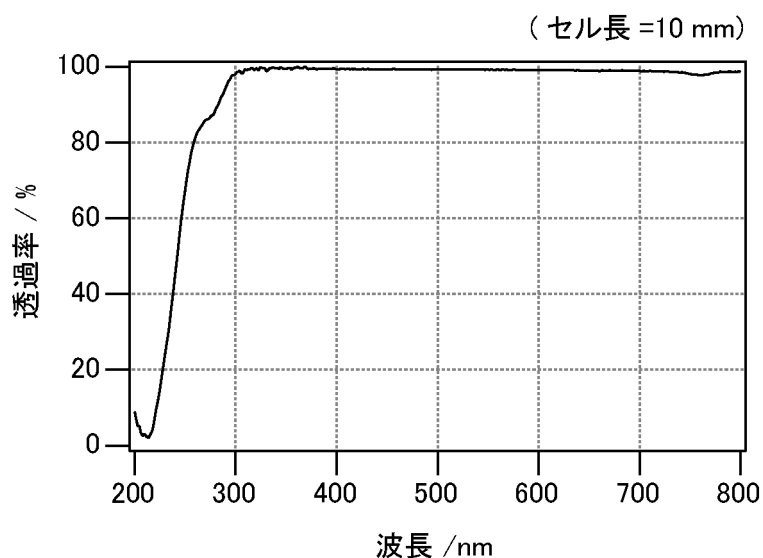


図 2-15 1-ヘキサデセンの透過スペクトル

製膜中に、光源が高温になり、また他の装置も稼働していたこともあり、部屋の温度が 30℃ 近くになることがあった。図 2-16 は今回用いた石英セルの空の状態での透過スペクトルである。グラフから、今回用いた波長域ではセルのガラス部分が両面で 87% の透過率であると読み取れる。すなわち、片面では 6~7% は石英セル自体が光を吸収し、セルの温度が室温よりは高くなっていたと考えられる。しかしながら、製膜直後にセルを手で触って確かめたところ、それほど高温にはなっておらず、液温は製膜処理中は 35℃ 以下であったと考えられる。

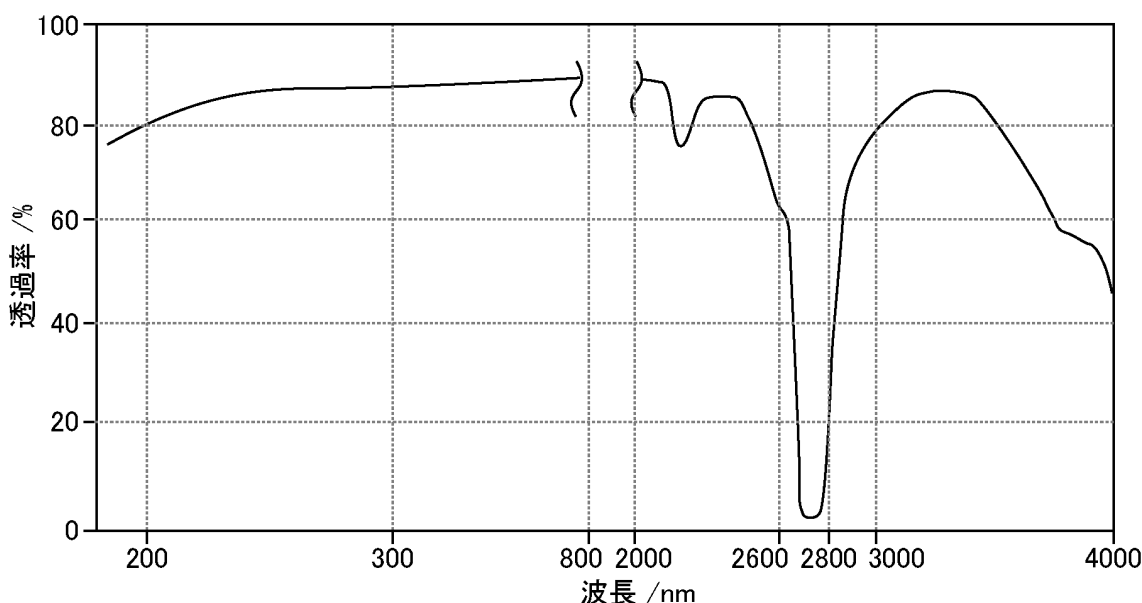


図 2-16 石英セルの透過スペクトル

2.2.3.3 可視光励起法

可視光励起法による製膜を行うため図 2-17 のような実験装置を用意した。反応容器は紫外光励起法で用いたものと同じである。製膜処理、および製膜後の試料洗浄手順は紫外光励起法と同じである。ただし光源はキセノンランプ(朝日分光社製, MAX-1000)を用いた。強度は本体内部の ND フィルターを用いて調節し、 330 mW cm^{-2} とした。照射時間は 2~16 h とした。

ランプハウスは内部に可視光用ミラーモジュールを装備しており、その透過波長域が 400~800 nm である為に、紫外光および近赤外光は遮断されている。さらに内部にカットオフ波長 420 nm のローパスフィルターを装着し、波長 400 nm 以下の相対強度を 0.1% 以下とした。これは、2.1.2 項で述べた、Si-H 結合を光で切断するに必要とされる波長

のしきい値である 350 nm を大きく上回る波長の光のみを用いるためである。この装置は石英製のファイバーを取り付けることで任意の場所に光を照射することができる。ファイバーの先にはレンズを装着でき、装着すると集光して強度が増す。これらのフィルターやファイバー、レンズを透過した後のキセノンランプのスペクトルを図 2-18 に示す。上で述べた照射強度は、これらのフィルターやファイバー、レンズを透過した後、ファイバーから放出される光の強度を紫外光励起法の場合と同様にレーザーパワーメーター(ネオアーク株式会社製 PM335)を用いて実測した。すなわち実際にサンプル表面に照射される光の強度は、測定強度からさらに石英ガラスの透過率と 1-ヘキサデセン液の透過率を掛け合わせたものになる。

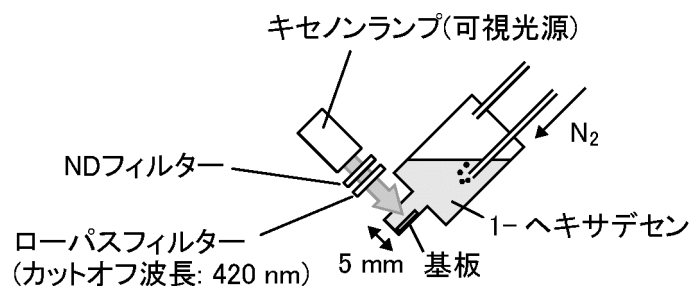


図 2-17 可視光励起法のための装置

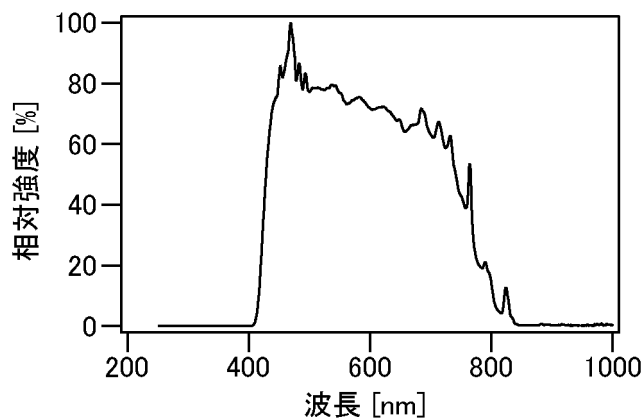


図 2-18 キセノンランプ(可視光源)のローパスフィルター透過後の出射スペクトル

2.2.4 試料評価

2.2.4.1 接触角計

基板表面に存在する官能基の状態を水に対する濡れ性を用いて評価するために、純水に対する静的接触角を測定した。接触角とは液体が固体と接触しているときの空気との三相界面の角度のことであり、表面の濡れ性を示す指標となる。図 2-19 に基板表面に液滴を垂らした状態の模式図を示す。初等幾何により x, y, z は同じ角度であり、静的接触角 θ は $\theta = 2y$ として求められる。本研究では協和界面化学製 CA-D 型水滴接触角計を用いて y を測定し、これを 2 倍することで静的接触角 θ を求めた。落とす水滴は直径約 1.5 mm とした。装置内の超純水の入れ替えは水滴接触角を計測する 24 h 以内に行った。

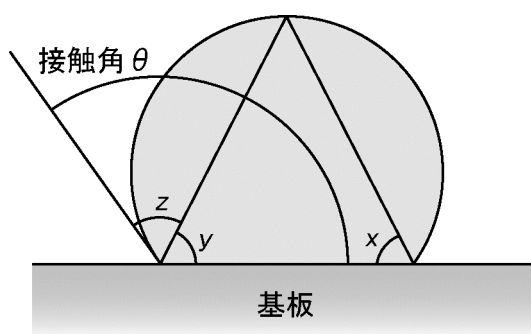


図 2-19 基板上の液滴の模式図

2.2.4.2 X線光電子分析装置

X線を試料表面に照射した際に試料から放出される電子を観測することにより、表面の組成や化学状態などの情報が得られる[19]。この手法はX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)もしくは ESCA (Electron Spectrometer for Chemical Analysis)と呼ばれる。解析の深さは金属表面の場合 2 nm 程度、本実験のような有機薄膜に対しては 10 nm 程度と言われている。本研究で用いた X 線光電子分析装置はクレイトスアナリティカルリミテッド(島津製作所社)製 ESCA-3400 である。本実験では洗浄したシリコン基板、水素終端化シリコン、各励起法により形成した SAM を調べる目的でこの装置を使用した。メインチャンバーの到達真空度は 10^{-7} Pa である。照射 X 線には Mg の $K\alpha$ 線を用いている。エミッション電流は 10 mA、加速電圧は 10 kV、X 線強度は 100 W、パスエネルギーは 75 eV、積算回数はワイドスキャンで 1 回、ナロースキャ

ンで 10 回とした。ナロースキャンでは、O 1s, C 1s, Si 2p 軌道に対応する範囲のスキャンを行った。束縛エネルギーのキャリブレーションは Si のメインピークが 99.6 eV となるように行った[20]。また、Si 2p のスペクトルに関しては一部の結果でバルクのシリコンに由来するピーク強度が各スペクトルで一定になるように規格化を行っている。装置の制御および定量分析には同社製ソフトウェア「Vision 2」を用いた。定量分析の際のバックグラウンドの引き方はシャリー法を採用した。また、スペクトルの強度はメインピークのピーク強度が同じになるように規格化を行った。なお、XPS は一般的には非破壊試験法として知られるが、本研究のように有機物の超薄膜の場合は測定の際の X 線照射により影響を受けることが知られている[21]。本研究では XPS に供した試料は他の測定での再利用を行っていない。

2.2.4.3 エリプソメーター

エリプソメーターとは試料にレーザー光を照射し、反射した光の偏光状態の変化から、膜厚や屈折率を測定する装置であり[22]、本研究では膜厚を求めるために使用した。本研究で用いたエリプソメーターは大塚電子株式会社製 FE-5000 であり、光源はキセノンランプである。装置の制御および膜厚解析には同社製ソフトウェア「MCPD」を用いた。膜厚解析のためのモデルは Si / 有機膜 / Air とし、有機膜の複素屈折率は、SiO₂ の複素屈折率[23]で代用した。SAM は結晶状態のアルキル鎖と言え、これと似た屈折率を持つ SiO₂ を用いて膜厚解析をすることが多い。本来とは異なる物質のデータを使って解析するために、出力された膜厚の絶対値で単純に議論することはできない。しかしその値を相対的に比較することには意味が有る。

2.2.4.4 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)は、カンチレバー先端の探針を試料表面に微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間の距離を制御しながら走査し、それにより表面の形状を調べるものである[24]。トンネル電流を用いる走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)とは異なり、絶縁性の試料も観察可能である。試料表面に接触して走査するため、表面の気化形状に加え様々な表面物性(摩擦力・粘弾性・表面電位等)の評価に応用できるといった特徴がある。本研究ではセイコーインスツルメンツ製 SPI3800N プローブステーション、同社製 SPA300HV ユニットを用いた。スキャナは 20 μ m スキャナを用いた。AFM モード測定時はカンチレバーとして同社製 SN-AF01 (シリコンナイトライド製、バネ定数 0.08 N/m, レバー長さ 100 μ m を利用)を使用して SAM 形成前後の表面観察を行った。装置の制御

およびデータ解析には本体付属のソフトウェアを用いた。

2.3 実験結果

水素終端化前の洗浄のみを行った試料と、その後に水素終端化を行った試料の、水滴接触角，XPS 測定による定量分析結果を表 2-3 に示す。また，これらの試料の Si 2p の XPS スペクトルを図 2-20 に示す。洗浄直後のシリコン基板の水滴接触角は 0° であった。これは基板が十分に親水性であることを示す。VUV 洗浄を行った後の酸化シリコン表面は OH 基末端となり，親水性になることが知られている。水素終端化後の水滴接触角は $80 \sim 84^{\circ}$ であり，水素終端表面の文献値に一致する[25]。

表 2-3 洗浄ままシリコンと水素終端化シリコンの
水滴接触角，XPS 測定による定量 分析結果

		XPS 定量分析結果 [at.%]		
	水滴接触角 [$^{\circ}$]	C	O	Si
洗浄まま Si	0	6	37	57
水素終端化 Si	82	5	2	92

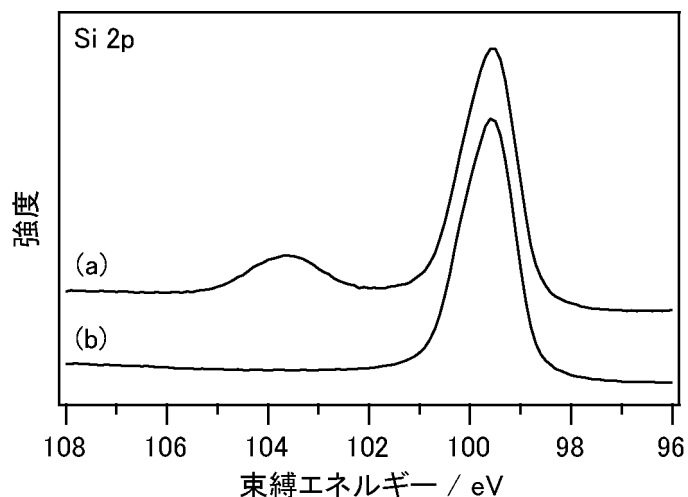


図 2-20 (a)洗浄ままシリコンと(b)水素終端化シリコンの Si 2p XPS スペクトル

次に XPS の結果についてだが，まず洗浄ままのシリコンで，C 量が理想的には 0% であるが，6%みられる。これは試料洗浄後から XPS に導入するまでのわずかな時間で表

面に吸着したコンタミネーションか、あるいはチャンバー内にわずかに存在するコンタミネーションが検出されたものと考えられる。つまり、XPS 測定では C 量のが 5 at.% 程度のコンタミネーションを含んでいる可能性があることを考慮して考察する必要がある。実際、水素終端化後の試料でも同様に、5 at.% の C 量が検出されており、コンタミネーション由来であると考えられる。水素終端化後の試料ではフッ酸とフッ化アンモニウムによる処理により、酸素の量が大幅に減少している。理想的には 0 at.% であるはずの試料に 2 at.% の O 量が検出された原因には、コンタミネーションと、微量の吸着水の存在が考えられる。真空中であっても試料表面には微量の吸着水が存在すると言われている。図 2-20 の Si 2p のスペクトルに注目してみれば、まず洗浄ままシリコンでは、結合エネルギー 99.6 eV 付近と 103.8 eV 付近にピークが見られる(図 2-20a)。これらのピークはそれぞれシリコンのシリコン酸化膜とバルクのシリコンに由来すると考えられる[19,20,26,27]。一方水素終端化シリコンではこの酸化膜に由来するピークが見られない。ここからも水素終端化処理によって、シリコン酸化膜が溶解除去されたことが確認できる。

次に水素終端化シリコンの AFM 観察像を図 2-21 に示す。シリコンの(111)面や(100)面をフッ化アンモニウム水溶液やフッ酸水溶液で処理したものに典型的な特徴である、テラスとステップを持った階段状の形状が確認できる[28]。測定されたステップ高低差は約 0.3 nm であり、2.1.1 項で求めた理論値 3.136 Å とかなり近い。ステップ幅は約 50 nm であり、今回用いたウェーハのオフ角が 0.5° 以下であることと一致している。以上のことから考えて、本実験の水素終端化処理により、酸化膜は溶解除去され、シリコン基板は水素終端化されている。

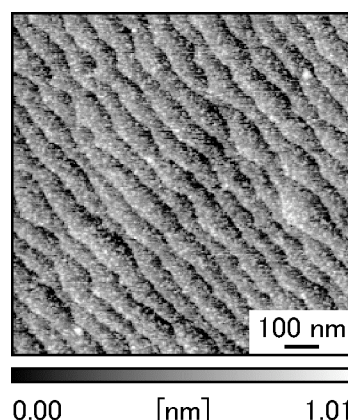


図 2-21 水素終端化シリコンの AFM 観察像

次に SAM 形成に関する結果を述べる．本実験で目標にしたような SAM では，SAM 表面はメチル基で終端化されている．原料分子が直鎖アルキル基と反応性官能基のみで構成され，分子中にベンゼン環等の立体障害の原因になりそうな部分を含んでいない場合の，メチル基で終端化された SAM の研究はよく進んでおり，一般的にはメチル基が密に集積した状態では水滴接触角が 108° になると言われている．他の評価方法としてはフーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform infrared Spectroscopy, FT-IR)でメチレン基の非対称伸縮振動のピーク位置を調べる方法がある[29,30]．直鎖分子はより集積密度の高い状態になると，そのピーク位置が低波数側にシフトし，結晶状態に近づくと言われている．本実験の目標は可視光励起法によって作製された SAM を熱励起法や紫外光励起法と比較することである．従って，すでに報告例の多い熱励起法や紫外光励起法については最適化は行わず，水滴接触角が 108° 程度となるような温度条件，紫外光強度条件，あるいは製膜時間条件で得られた SAM を比較材として用いた．

表 2-4 に熱励起法および紫外光励起法により作製した試料の水滴接触角，XPS 測定による定量分析の結果，およびエリプソメトリーによる膜厚測定の結果を記す．またこれらの試料の Si 2p の XPS スペクトルを図 2-22 に示す．XPS スペクトルでは参考のために図 2-20 であげた洗浄ままシリコンと水素終端化シリコンのものも合わせて載せている．図 2-23 にこれらの試料の AFM 観察像を示す．まず XPS の定量分析結果で C 量が水素終端化シリコンに比べて大幅に増加していることから表面になんらかの有機物が存在することがわかる．ここで AFM 像に注目すると，水素終端化シリコンと同様のテラスとステップを含む階段状の構造が見られる．ステップの高低差が 0.3 nm 程度と通常の分子の大きさと比べて非常に小さいことから，図 2-24 の様に，水素終端化シリコン上に，分子がかなり高い配向性を持って集積していることがわかる．水滴接触角をしてみると，上で述べたように，メチル基が十分に密な状態で集積していることがわかり，本実験で用いた 1-ヘキサデセン分子がメチル基を表面側に向けて高い配向性を持って集積していることがわかる．エリプソメトリーによって得られた膜厚は 2.3 nm 程度であり，これも分子が小さい分子傾き角を持って集積していることを示唆している．XPS の定量分析結果の O 量が C 量と比べてそれほど大きくないこと，図 2-22 の XPS スペクトルで酸化シリコンに由来するピークが見られないことから，熱励起法，紫外光励起法による製膜処理中に基板が酸化していないことがわかる．以上の結果から，直熱励起法，紫外光励起法により，直接結合型 SAM が形成したことがわかる．また，それぞれの試料を比較して，ほぼ同じ物理的，化学的な特徴を有することから，それぞれの SAM がほぼ同じものであることがわかる．

表 2-4 熱励起法および紫外光励起法により作製した試料の
水滴接触角, XPS による定量分析結果, 膜厚.

	水滴接触角 [°]	XPS 定量分析結果 [at.%]			膜厚 [nm]
		C	O	Si	
熱励起法	110	37	4	59	2.3
紫外光励起法	109	36	7	57	2.4

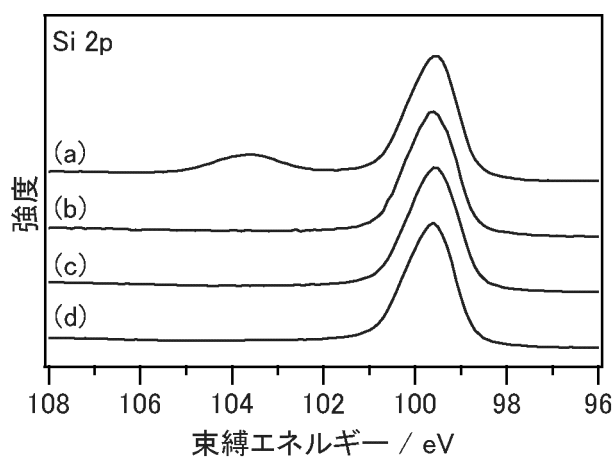


図 2-22 (a)洗浄ままシリコン, (b)水素終端化シリコンおよび, (c)熱励起法および
(d)紫外光励起法により作製した試料の Si 2p の XPS スペクトル

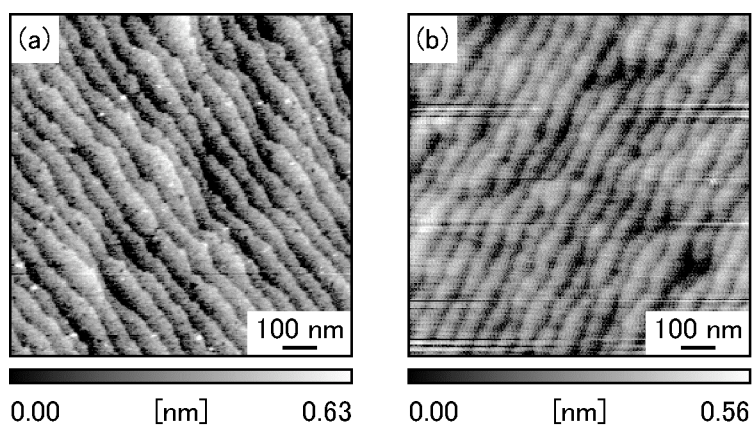


図 2-23 (a)熱励起法および(b)紫外光励起法により作製した試料の AFM 観察像

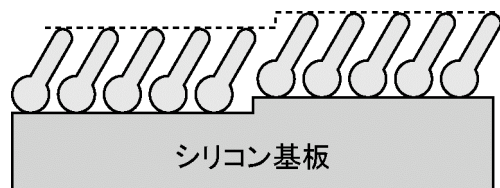


図 2-24 基板のステップ近傍の SAM の断面模式図.
分子の配向性が高いと基板の形状が
そのまま SAM 表面に引き継がれる.

次に可視光励起法により作製した SAM の結果について説明する．本実験では SAM の形成過程を調べる為に，その時間変化を調べた．2.2.3 項で述べたように本実験では可視光照射強度を一定として，照射時間を 2 h から 16 h まで変化させた．表 2-5 にそれぞれの条件で作製された試料の水滴接触角，XPS 測定による定量分析の結果，およびエリプソメトリーによる膜厚測定の結果を記す．またこれらの試料の Si 2p の XPS スペクトルを図 2-25 に示す．XPS スペクトルでは参考のために図 2-20 であげた洗浄ままシリコンと水素終端化シリコンのものも合わせて載せている．図 2-26 にこれらの試料の AFM 観察像を示す．水滴接触角，XPS の C 量，膜厚の変化に注目してみると，どれも 8 h までは徐々に増加しており，それ以降は大きな変化がない．また，このそれぞれの飽和値は表 2-4 であげた熱励起法，紫外光励起法によって作製した試料の値とほぼ等しい．XPS の定量分析結果で，C 量が 2~3 at.%異なっているが，先に述べたようにコンタミネーションが 5%程度吸着する可能性を考えれば，この差は有意ではない．また AFM 観察像を見てみれば，これらの試料で分子が高い配向性を持って吸着していることがわかる．また XPS の Si 2p のスペクトルには水素終端化シリコンと同様，酸化シリコンのピークが見られない．このことから，可視光励起法を用いた製膜処理中には水素終端化表面が酸化しなかったことがわかる．以上のことから，可視光照射により直接結合型 SAM が形成すること，その成長が 8 h で停止すること，その過程において常に分子の配向性が高いことがわかる．

表 2-4 可視光励起法により作製した試料の

水滴接触角, XPS による定量分析結果, 膜厚.

ただし, 可視光励起法の括弧内は光照射時間を表す.

可視光照射時間 [h]	水滴接触角 [°]	XPS 定量分析結果 [at.%]			膜厚 [nm]
		C	O	Si	
2	95	19	4	77	1.6
4	99	22	5	73	1.7
8	108	34	7	59	2.3
16	108	34	5	61	2.1

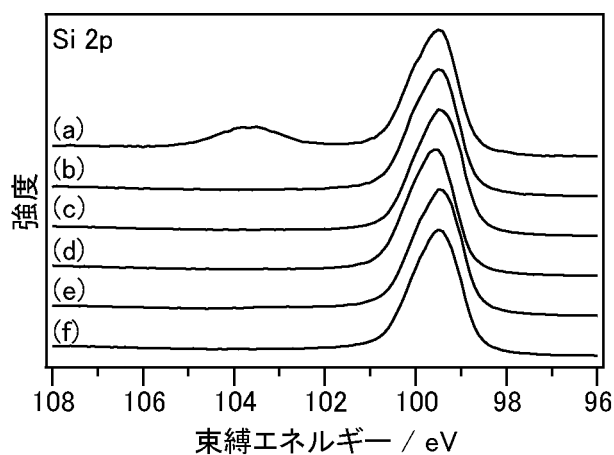


図 2-25 (a)洗浄ままシリコン, (b)水素終端化シリコンおよび, (c-f)可視光励起法により作製した試料の Si 2p の XPS スペクトル.

製膜時間は(c) 2 h, (d) 4 h, (e) 8 h, (f) 16 h.

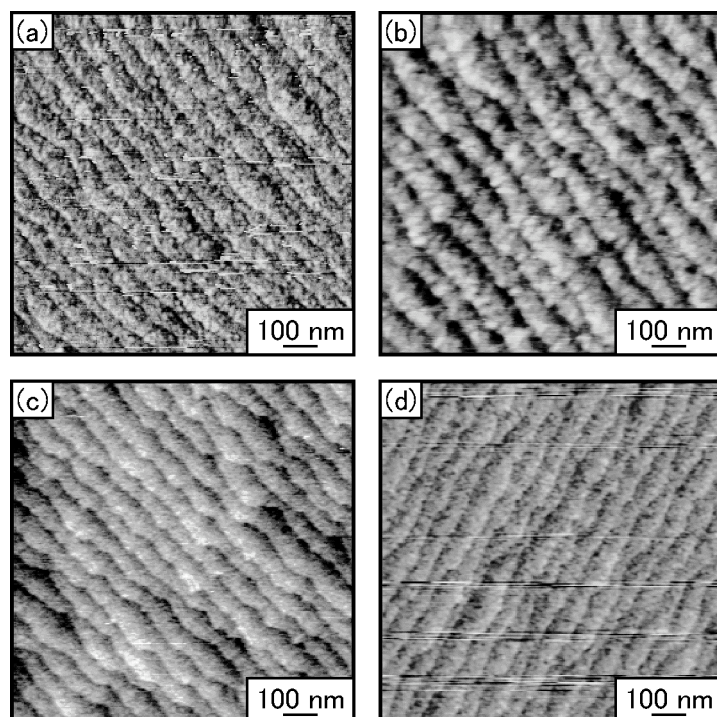


図 2-26 可視光励起法により作製した試料の AFM 観察像
製膜時間は(c) 2 h, (d) 4 h, (e) 8 h, (f) 16 h.

2.4 考察

水素終端化シリコンに熱励起法，紫外光励起法，および可視光励起法を用いて SAM を形成した．その結果，どの方法を用いても，同様の分子吸着密度，配向性をもつ SAM が得られることが分かった．また，可視光励起法を用いて SAM を形成した場合，その時間変化から，SAM 形成に関して以下のことがわかった．

- ・各段階において分子は高い配向性をもっている
- ・分子吸着密度は徐々に増加し，8 h で飽和する．
- ・製膜処理中に水素終端化表面の酸化は起こらない．

以上のことから，SAM 形成は図 2-26 に模式的に示したように進行することが分かる．

各段階で分子は高い配向性をもっており，図 2-24 に示されたように $1\text{ }\mu\text{m}$ 四方の領域でドメインは見られなかった．このことは 2.1.2 で紹介した Eves らの発表と一見矛盾する[14]．彼らは波長 447 nm の光を用いて 1-decene からの水素終端化 Si(111)面上での SAM 形成過程の STM 観察を試み，光照射後 3～30 分で分子が島状のドメインを形成し，120 分後には試料全体が分子で覆われることを確認した．本実験の結果では，特に XPS の定量分析結果の C 量に注目すると，光照射後 8 h まで徐々に増加している．また上でも述べたように段階で AFM ではドメインは確認されず，むしろ水素終端化シリコン表

面の階段状の構造が SAM 表面でも像全体にわたって確認できる程均一で配向性が高い。そこで SAM 形成は全体として以下のように進むと考えられる。初めは Eves らが観察したように、分子は島状成長をする。しかし、この段階では分子密度は非常に小さい状態である。ある程度表面が覆われると、残った反応サイト(Si-H 結合部分)でアルケン分子が反応し分子吸着密度が徐々に高くなる。

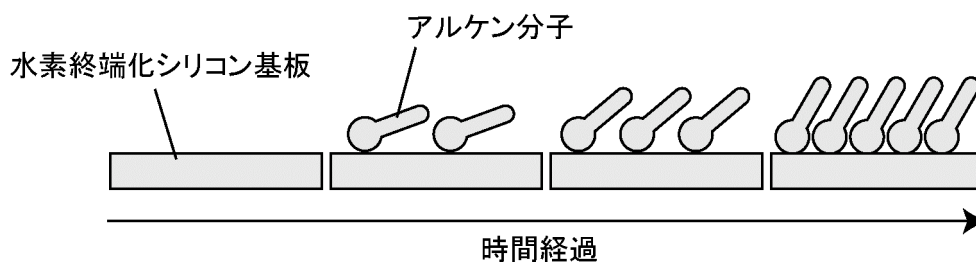


図 2-26 可視光励起法による SAM 形成の様子

2.5 まとめ

本章ではシリコン基板の水素終端化を行い、得られた試料が確かに水素終端化されていることを確かめた。また、AFM により、水素終端化シリコン上でテラスとステップからなる階段状の構造を確認した。さらにこの水素終端化シリコンを基板として、熱励起法、紫外光励起法、可視光励起法を用いて SAM 形成を行い、同じ物理的、化学的性質を持つ、配向性の高い均一な有機膜が得られることを明らかにした。さらに可視光励起法を用いた SAM 形成過程を明らかにした。

参考文献

- [1] (a) Wade, C.P. and Chidsey, C.E.D. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1679 - 1681. (b) Wade, C.P. and Chidsey, C.E.D. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 133.
- [2] 理科年表; 国立天文台 編; 丸善株式会社: 東京, 1995; p 545.
- [3] Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631 - 12632.
- [4] Linford, M.R.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145 - 3155.
- [5] Lopinski, G.P.; Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *Nature* **2000**, *406*, 48 - 51.
- [6] Cicero, R.L.; Lopinski, C.E.D.C.P.; Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *Langmuir* **2002**, *18*, 305 - 307.
- [7] Sieval, A.B.; Vleeming, V.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Langmuir* **1999**, *15*, 8288 - 8291.
- [8] Pai, S.; Doren, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4422 - 4427.
- [9] Cicero, R.L.; Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *Langmuir* **2000**, *16*, 5688-5695.
- [10] Liu, Y.; Yamazaki, S.; Yamabe, S.; Nakato, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4906 - 4913.
- [11] Coletti, C.; Marrone, A.; Giorgi, G.; Sgamellotti, A.; Cerofolini, G.; Re, N. *Langmuir* **2006**, *22*, 9949 - 9956.
- [12] Effenberger, F.; Götz, G.; Bidlingmaier, B. and Wezstein, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2462 - 2464.
- [13] For a review see: (a) Buriak, J.M. *Chem. Commun.* **1999**, 1051 - 1060. (b) Buriak, J.M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271 - 1308. (c) Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 23 - 34. (d) Leftwich, T.R.; Teplyakov, A.V. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 1 - 71. (e) Bent, S.F. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 879 - 903.
- [14] Stewart, M.P.; Buriak, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7821 - 7830.
- [15] de Smet, L.C.P.M.; Stork, G.A.; Hurenkamp, G.H.F.; Sun, Q.-Y.; Topal, H.; Vronen, P.J.E.; Sieval, A.B.; Wright, A.; Visser, G.M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13916 - 13917.
- [16] Sun, Q.-Y.; de Smet, L.C.P.M.; van Lagen, B.; Wright, A.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1352 - 1355.
- [17] Eves, B.J.; Sun, Q.-Y.; Lopinski, G.P.; Zuilhof, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14318 - 14319.
- [18] Sun, Q.-Y.; de Smet, L.C.P.M.; van Lagen, B.; Giesbers, M.; Thüne, P.C.; van Engelenburg, J.; de Wolf, F.A.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2514 - 2523.

- [19] *X線光電子分光法*; 日本表面科学会 編; 丸善株式会社: 東京, 1998.
- [20] Lehner, A.; Steinhoff, G.; Brandt, M.S.; Eickhoff, M.; Stutzmann, M. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2289 - 2294.
- [21] Frydman, E.; Cohen, H.; Maoz, R.; Sagiv, J. *Langmuir* **1997**, *13*, 5089 - 5106.
- [22] 藤原 裕之 *分光エリプソメトリー*; 丸善株式会社: 東京, 2003.
- [23] Palik, E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press: San Diego, CA, 1998; p 547.
- [24] 森田 清三 *走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測*; 丸善株式会社: 東京, 2000.
- [25] Sato, Y.; Maeda, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 6508 - 6513.
- [26] B. Vincent Crist, "Handbook of Monochromatic XPS Spectra - Semiconductors", John Wiley and Sons, Inc., New York, 2000.
- [27] Bell, F.G.; Ley, L. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 8383 - 8393.
- [28] Fukidome, H.; Matsumura, M. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *130 - 132*, 146 - 150.
- [29] *フーリエ変換赤外分光法 - 化学者のための FT-IR*; 平石次郎 編; 株式会社学会出版センター: 東京, 1985.
- [30] V. P. Tolstoy; I. V. Chernyshova; V. A. Skryshevsky *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*; John Wiley & Sons: New York, 2003.

第 3 章 光励起法による 1-アルケン SAM の形成の波長依存性

3.1 緒言

第 2 章では水素終端化シリコンを基板として、熱励起法、紫外光励起法、可視光励起法を用いて SAM 形成を行い、どの方法を用いても同じ物理的、化学的性質を持つ、配向性の高い均一な有機膜が得られることを明らかにした。さらに可視光励起法を用いた SAM 形成過程を明らかにした。しかしながら、2.1.2 項で述べたような可視光励起法を用いた場合の水素終端化シリコンとアルケン分子の反応機構の提案は出来なかった。可視光励起法による SAM 形成の波長依存性を調べれば、この反応機構を考察する手がかりとなると考えられる。また、波長依存性を調べることで、今後様々な分子を用いる場合に、どのような波長域の光を用いて製膜を行うべきかを考える指針を与えることができる。直接結合型 SAM を実デバイスに応用することを考えれば、SAM の原料とする分子として機能性官能基を含む分子を使用する可能性もある。多くの機能性官能基は紫外域、あるいは可視域に吸収帯を持つが、このような吸収帯を避けた波長域の光だけを用いて SAM 形成をすることが出来れば望ましい。

本実験では、照射する光を波長 300 nm, 400 nm, 550 nm, 700 nm の単色光とし、1-ヘキサデセン分子を用いて SAM 形成を行った。ここで用いた光は、紫外光域の光と可視光域の光の両方であり、また本研究で光を人間の目に見える紫外域か人間の目に見えない可視域かで光を区別することに意味はない。そこで、これらを総称した光励起法という言葉を用いる。

3.2 実験方法

用いたシリコンウェーハー、試薬は第 2 章と同じである(2.2.1 参照)。基板の洗浄、水素終端化処理の方法も、第 2 章と同じである(2.2.2 参照)。

SAM 形成は光励起法を用い、図 3-1 のような装置を用いて製膜を行った。基本的には第 2 章で説明した紫外光励起法、可視光励起法と同じであるが、ローパスフィルター代わりに波長 300 nm, 400 nm, 550 nm, 700 nm の単色光を得る為にバンドパスフィルターを本体内部に装着した。

反応容器は石英製の特注セルである。石英製とした理由は、石英が波長 300 nm 程度の短波長でも透過率が高く、照射光の吸収が起りにくいからである。第 2 章での実験と同様に、基板を浸す前に 1-ヘキサデセン中の溶存酸素を除去するため 30 分間窒素ガスバブリングを行った。30 分後、蓋を一時的に開けて水素終端化した基板を浸漬し蓋を閉めて再び 30 分間窒素ガスバブリングを行った。その後、高圧水銀ランプ(朝日分光社製, REX-250)あるいはキセノンランプ(朝日分光社製, MAX-1000)を用いて光を照射

した．上記の通り，本装置には波長 300 nm, 400 nm, 550 nm, 700 nm の単色光を得る為のバンドパスフィルターを本体内部に装着している．強度は本体内部の ND フィルターを用いて調節し， 8 mW cm^{-2} とした．照射時間は 2～32 h とした．製膜処理後，基板を取り出し，ヘキサン，エタノール，超純水を用いてこの順に超音波洗浄した．

この装置は石英製のファイバーを取り付ける事で任意の場所に光を照射することができる．ファイバーの先にはレンズを装着でき，装着すると集光して強度が増す．これらのファイバー，レンズを透過した後の出射光のスペクトルを図 3-1 に示す．得られた単色光はそれぞれ半値幅 8～16 nm 程度である．図 3-1 では全てのスペクトルを同じグラフに表示し，それぞれのスペクトルの最大強度が 100%となるように規格化してある．本実験で用いた 8 mW cm^{-2} の照射強度はこれらのフィルターやファイバー，レンズを透過した後のものであり，強度の測定は，レーザーパワーメーター(ネオアーク株式会社製 PM335)を用いて，ファイバーから放出される光の強度を実測した．レーザーパワーメーターの検出部には手製の窓が取り付けられており，その形状は $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ としてある．強度測定の際には，レーザーパワーメーターに取り付けた窓の位置が，製膜時のサンプルの位置と同じになるようにした．すなわち実際にサンプル表面に照射される光の強度は，測定強度からさらに石英セルのガラスの透過率と 1-ヘキサデセン液の透過率を掛け合わせたものになる．石英セルのガラスおよび 1-ヘキサデセン液の透過率に関しては，2.2.3.2 項を参照されたい．試料の観察方法は第 2 章の実験の場合と同じである．

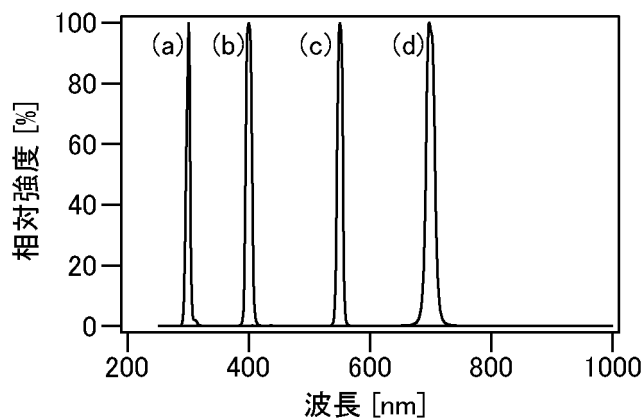


図 3-1 (a)300, (b)400, (c)550, (d)700 nm を中心波長とした
バンドパスフィルターを通して得られた光のスペクトル

3.3 実験結果

得られた試料に対して行った水滴接触角測定，XPS による定量分析，エリプソメトリーによる膜厚測定の結果を表 3-1 にまとめる．また，水滴接触角測定，XPS の定量分析により得られた C 量，エリプソメトリーによる膜厚測定の結果を図 3-2 にまとめる．なお，照射時間が 0 とは水素終端化シリコンを表す．

表 3-1 得られた試料に対して行った水滴接触角測定，定量分析，膜厚測定の結果

照射波長 (nm)	照射時間 (h)	水滴接触角 (°)	XPS 定量分析結果 (at.%)			膜厚 (nm)
			Si	C	O	
-	0	84	95	3	2	0.0
300	2	107	60	37	2	2.4
300	8	109	60	37	3	2.4
400	8	103	64	28	9	2.3
400	16	104	60	32	9	2.3
400	32	108	64	31	5	2.1
550	8	82	78	17	5	1.5
550	16	94	70	21	10	1.8
550	32	105	58	32	10	2.2
700	8	75	80	13	7	1.3
700	16	92	77	18	5	1.5
700	32	90	72	20	8	1.9

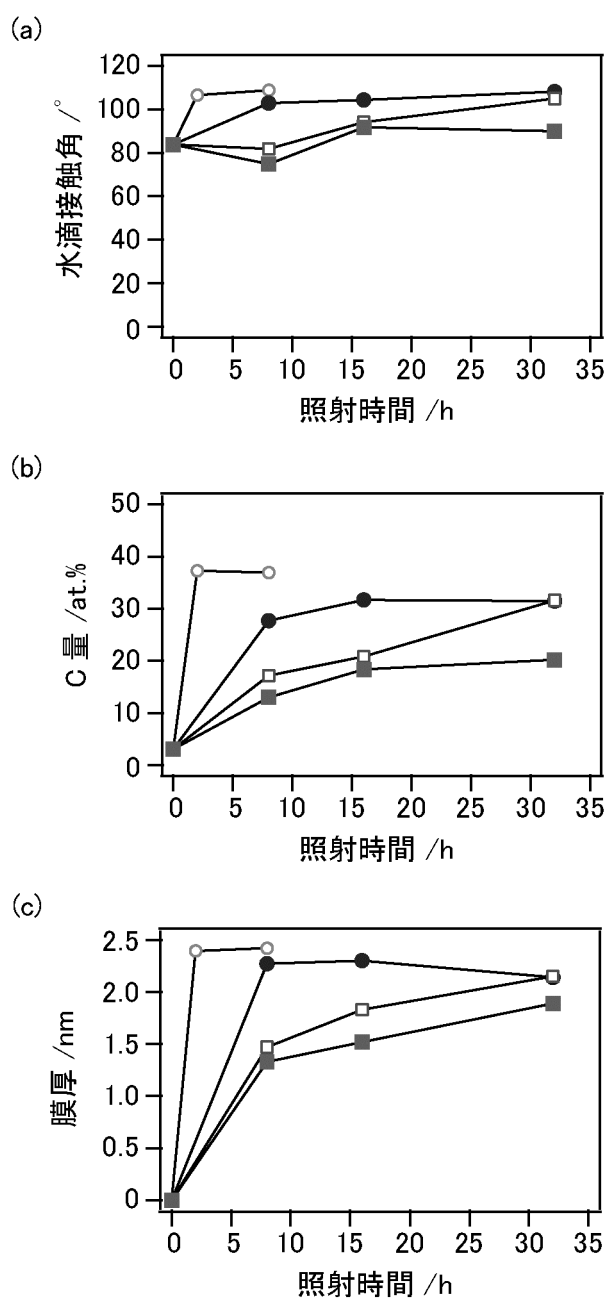
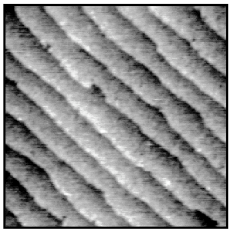
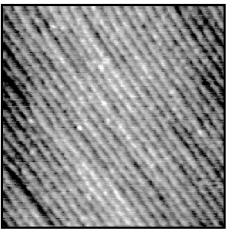
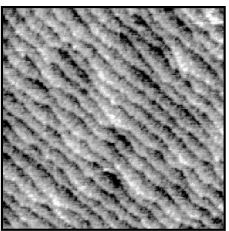
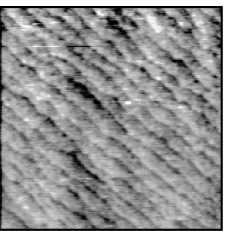
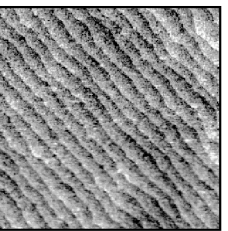
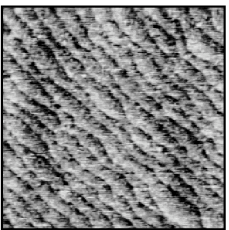
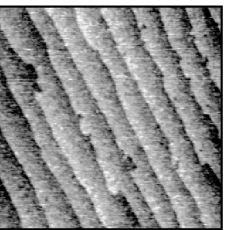
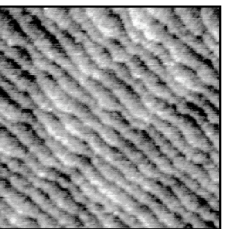
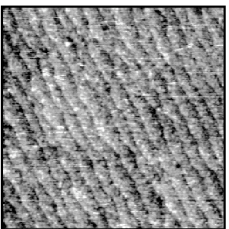
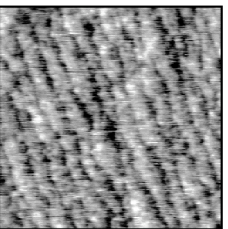
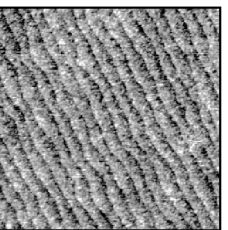


図 3-2 得られた試料に対する(a)水滴接触角測定, (b)C 量, および(c)膜厚の時間変化.
照射した光の波長は 300(○), 400(●), 550(□), 700 nm(■)である.

これらの結果を概観すると, 第 2 章の可視光を照射した場合の試料の変化に酷似している. すなわち, どの波長を用いた場合も, 水滴接触角は徐々に上昇して 110 度に近づき, C 量も徐々に上昇し, 膜厚も徐々に上昇している. ただし, その速さは波長が短いほど速い. すなわち, 波長が短い程, 分子吸着密度の増加は速い. 次に表 3-2 に AFM 観察により得られた形状像を表の形式で示す.

表 3-2 照射波長 300～700 nm および照射時間 2～32 h の条件で得られた AFM 観察像

波長 \ 時間	2 h	8 h	16 h	32 h
300 nm				
400 nm				
550 nm				
700 nm				

500 nm

第 2 章で示した水素終端化試料の形状像と同様にどの形状像もテラスとステップからなる階段状の構造をもっている。これは第 2 章で説明したように、吸着した分子がそれぞれの段階で高い配向性をもって均一に集積していることを示している。テラス幅の違いは、同一ロットのウェーハーでもオフ角にばらつきがあるためであると考えられる。

次にこれらの結果を細かく見てみると、水滴接触角の変化では、波長 550 nm および波長 700 nm の場合に、照射時間 8 h で、ともに水滴接触角がもとの水素終端化シリコンのものよりも小さくなっている。この理由を考える。C 量と膜厚から考えて、この状態では、分子吸着量が小さいと考えられる。AFM 観察の結果から配向性が高いことがわかっている。そこで表面にはメチレン基が露出していると考えられる。このために、元の水素終端化シリコン表面よりも一度水滴接触角が下がったと考えられる。

また既に述べたように波長が短い程、分子吸着密度は速い。ただし、波長の長い光を用いた場合、例えば波長 550 nm や 700 nm の場合は、飽和分子密度も少ないと読み取れる。この理由として今回の製膜時間が十分ではなく、未だ飽和値に達していない可能性もあるが以下のような可能性も考えられる。表 3-1 の O 量に注目してみると、波長が長い光を用いた場合は O 量が多くなっている。図 3-3 に各試料の Si 2p の XPS スペクトルを、さらに図 3-4 にはその酸化シリコンに対応する部分の拡大を示す。ただし、図 3-4 では、水素終端化シリコンのスペクトルを破線にして他のスペクトルに重ねている。図 3-3 で、水素終端化シリコンのスペクトルには束縛エネルギー 103.8 eV あたりに酸化シリコンに由来するピークが見られない(図 3-3(a))。しかし、(f)照射波長 400 nm で光照射時間 32 h の試料、(h)照射波長 550 nm で光照射時間 16 h の試料、(i)照射波長 550 nm で光照射時間 32 h の試料、(k)照射波長 700 nm で光照射時間 16 h の試料、(l)照射波長 700 nm で光照射時間 32 h の試料ではわずかに束縛エネルギー 103.8 eV あたりに酸化シリコンに由来するピークが見られる。これは図 3-5 の拡大図ではさらに明らかである。このように製膜処理中に酸化が起こっていることがわかる。すなわち、製膜処理中には、分子が基板に吸着する反応と、N₂ バブリングにより取り除ききれなかった酸素によるシリコン表面の酸化が競合しており、一度酸化してしまった表面はもはや有機分子との反応性を失うために、結果的に飽和分子密度が下がってしまうと考えられる。これを模式的に表すと図 3-5 の様になる。2.4 節では用いた光のエネルギーが大きく、反応が速く進み、酸化の影響が無視できた。そのために図 2-26 に描いたように時間が経つにつれて単純に分子吸着密度が増すと解釈した。ところがなんらかの理由で、反応が遅い場合には、酸化反応が無視できない速さで起こるために、図 3-3(b)に描いたように表面で酸化が起こる。

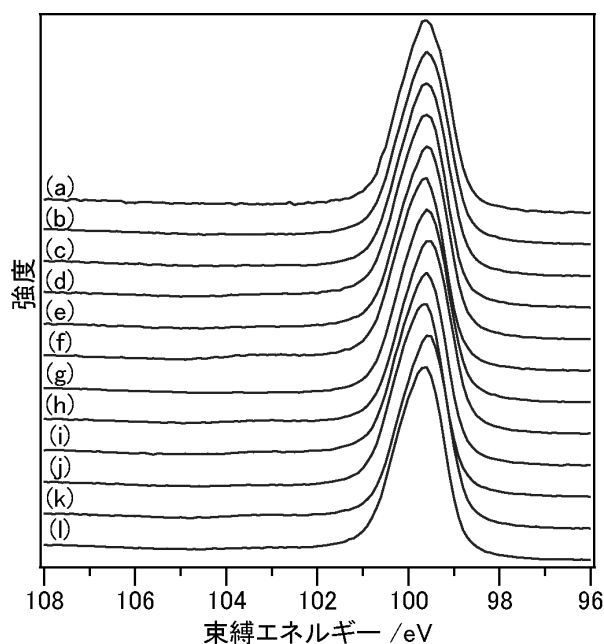


図 3-3 XPS により得られた Si 2p スペクトル. 試料はそれぞれ(a)水素終端化シリコンおよび(b-l)光励起法により処理した試料. 処理条件は(b,c)照射波長 300 nm, (d-f)400 nm, (g-i)550 nm, および(j-l)700 nm, (b)光照射時間 2 h, (c,d,g,j)8 h, (e,h,k)16 h, および(f,i,l)32 h である.

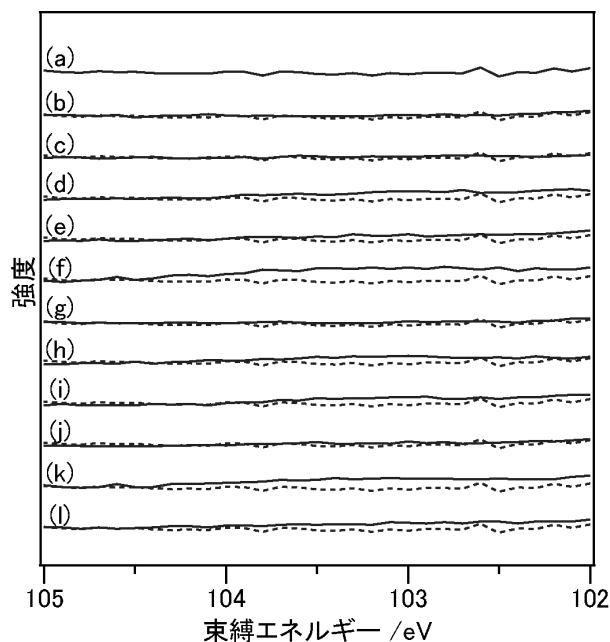


図 3-4 XPS により得られた Si 2p スペクトル(図 3-3)の束縛エネルギー103.5 eV 付近の拡大. 試料はそれぞれ(a)水素終端化シリコンおよび(b-l)光励起法により処理した試料. 処理条件は(b,c)照射波長 300 nm, (d-f)400 nm, (g-i)550 nm, および(j-l)700 nm, (b)光照射時間 2 h, (c,d,g,j)8 h, (e,h,k)16 h, および(f,i,l)32 h である.

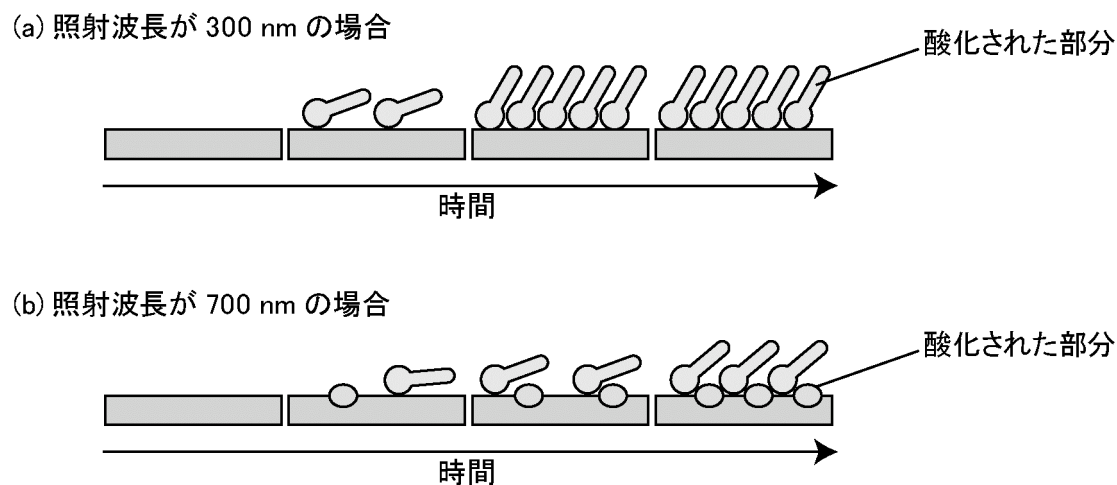


図 3-5 照射波長が(a)300 nm および(b)700 nm の場合の分子吸着と酸化の様子

3.4 考察

前節で述べたように照射波長が短いほど，分子吸着速度が速い．この理由について考察し，反応機構を知るための足がかりとする．まず，照射する光の波長を変えると，反応に変化があったことから，SAM 形成には光が影響していることが確かめられた．2.2.3.2 項で説明したように，今回用いた原料分子である 1-ヘキサデセン分子は，今回用いた照射光を吸収しない．従って，光励起法による SAM 形成の第一段階はシリコン基板に可視光が照射されて起こる変化であると考えられる．通常シリコンに光が照射されると，その表面で電子が価電子帯から伝導体に励起され，伝導電子と正孔が形成される．シリコンの光の吸収係数には波長依存性があり，波長が短ければ吸収係数は大きい．波長が短ければ SAM 形成速度が速いということは，光照射による水素終端化シリコン基板上での電子と正孔の生成が反応の第一段階であるという仮定に一致する．表 3-3 にシリコンの各波長に対応した，消衰係数 k ，吸収係数 α ，波長 700 nm の場合を基準とした α の比，強度が 1/10 になる距離 d を示す．

表 3-3 シリコンの各波長に対する, 消衰係数 k , 吸収係数 α , α の比, 強度が 1/10 になる
距離 d

波長[nm]	消衰係数 k	吸収係数 α [m^{-1}]	α の比	強度が 1/10 になる距離 d [μm]
300	4.16186	174331464.3	773	0.013
400	0.38700	12157963.57	54	0.189
550	0.04057	926973.8323	4	2.484
700	0.01256	225521.4726	1	10.210

ただし, 消衰係数 k の値は文献値[1]を参照した. 文献には例えばちょうど 300 nm の場合の k 値は記載されていなかったが, 近くの数値から直線近似により求めた. また, 吸収係数 α は消衰係数 k から次の式を用いて計算した.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

また, 光の強度は次の式

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d)$$

に従って減衰するとして, 強度が 1/10 となる距離 d を求めた. この表を見ると, 波長 300 nm の吸収係数は波長 700 nm の場合の 773 倍もある. 波長 400 nm の場合と比べても 14 倍ある. 本実験では強度を同じにしたため光子の数で考えれば最大で 2.3 倍程度の差があるが, シリコンの吸収係数にはこれよりも十分に大きな差がある. 別の見方をすれば, 強度が 1/10 になる距離 d に注目すると, これも波長によって大きく異なり, 波長が短い場合は表面近傍により集中して正孔と電子が生成されることが分かる.

さて, ここで光照射による水素終端化シリコン基板上での電子と正孔の生成が第一段階である反応の全体を考える. ビニル基は求核的な官能基であるため, 基板上に生成された正孔と親和性を持って基板に接近した可能性がある. 実際, 今回用いた基板は n 型の基板であり, バンドは表面に向かって上向きに曲がっており, 光照射時には表面に多くの正孔が存在したと考えられる. この考えを 2.1.2 節で紹介した Coletti らが熱励起法による SAM 形成に関して提案した反応機構[2]に組み合わせると, 図 3-6 のようになる. すなわち, 光が基板に照射されることにより基板上で正孔と電子が生成され, 基板の極性が n 型であるので正孔が表面に偏り, この正孔に対して親和的に 1-ヘキサデセン分子のビニル基が近づき, $-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{H}-$ からなる 4 員環構造を経て, Si-C 結合が形成されるという反応機構である.

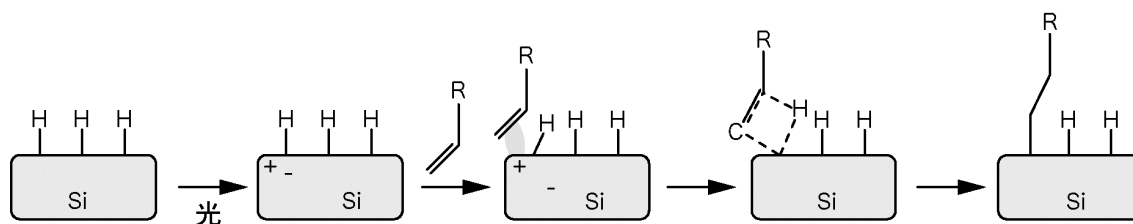


図 3-6 本章で提案された熱励起法による直接結合型 SAM の形成機構

実際の実験結果でも、上記の表に示した吸収係数の比較でも、波長によって製膜速度が大きく異なった。このように紫外光のような波長の短い光を用いた場合に比べて、波長の長い光を用いた場合には SAM 形成の速度が非常に遅いので、SAM 形成の反応は起きないと暗黙のうちに考えられ、過去において可視光励起法の研究が進まなかった可能性もある。そもそも、Si-H の結合エネルギーと、波長 350 nm の光子のエネルギーが一致していても、波長 350 nm 以下の光が Si-H 結合を切断するとは限らない。ただし、Franz Effenberger らは波長 350 nm から 410 nm の間で 5 nm おきの波長で、分子の吸着量の依存性を調べたが、波長 385 nm の光が最も効率よく反応を励起したと言っている[3]。

そもそも熱や UV を用いた場合で Si-H 結合の切断が起こり、ラジカル連鎖反応(radical chain reaction)によって SAM が形成したという証拠をあげた論文は、筆者の知る限り存在しない。そもそもラジカル連鎖反応が考えられたきっかけは、シリコンをラジカル化する反応開始材を用いた SAM 形成が最初に報告されたことであり[4]、実際に明らかな根拠がある訳ではない。その後、同研究グループにより反応開始材を入れなくても 200°C に加熱するだけでアルケンが化学吸着したという報告がなされ[5]、反応開始材を用いた場合と同様の SAM が得られたために反応機構も同じであろうと考察されたのである。

すなわち、熱や UV を用いた場合にラジカル連鎖反応を経由しない別の反応経路により SAM が形成している可能性もあり、本節で光励起法の反応機構として説明した反応機構を通して反応が起こっている可能性もある。

参考文献

- [1] Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press: San Diego, CA, 1998; p 547.
- [2] Coletti, C.; Marrone, A.; Giorgi, G.; Sgamellotti, A.; Cerofolini, G.; Re, N. *Langmuir* **2006**, 22, 9949 - 9956.
- [3] Effenberger, F.; Götz, G.; Bidlingmaier, B.; Wezstein, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2462 - 2464.
- [4] Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12631 - 12632.
- [5] Linford, M.R.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3145 - 3155.

第4章 光励起法による1-アルケン SAM の形成の基板のドーパント依存性

4.1 緒言

第3章では光励起法による1-アルケン SAM の形成の波長依存性を調べた。その結果、以下の知見が得られた。(1)どの波長であっても、光を照射することで SAM 形成が起こる。(2)波長が長くなると SAM 形成は遅くなる。(3)液中では SAM 形成と同時に基板表面の酸化も起きている。(4)酸化した部分は有機分子が反応しないので、長い波長の光を当てた場合は、有機分子の吸着量が比較的少ない状態で飽和する。また、(2)から、光励起法による SAM 形成では、光照射によってシリコン基板表面で生成された正孔が基板表面で原料分子のビニル基を引きつけることで反応が進むと考察した。

さて、第3章の実験では基板の極性が n 型であったために表面近傍ではバンドが上向きに曲がっており、このために正孔の分布はより表面に偏り、これが原料分子のビニル基をより引きつけている原因になっていると考えた。基板のドーパントの極性を変えれば、表面近傍のバンドの曲がる向きが変わり、表面の正孔と電子の分布は変わる。また、ドーパントの濃度を変えることでも表面の正孔と電子の分布は変わる。そこで、本実験では用いる基板のドーパントの極性および濃度を変えて、SAM 形成のドーパント依存性を調べた。

また、直接結合型 SAM を電子デバイスとして実用化するには、このように様々な種類のドーパント濃度、あるいは極性の基板上での SAM 形成に関する知見は大きな価値があると考えられる。

4.2 実験方法

用いたシリコンウェーハの性状を表 4-1 に示す。なお、比抵抗の情報はウェーハの成績表から得、不純物濃度は比抵抗から、文献[1]の半導体の比抵抗と不純物の関係のグラフから読み取った。比抵抗の方ではある範囲が示されているのに不純物の方では一つの値となっているのはその範囲が小さくグラフから細かく読み取ることが困難だったからである。ここで、室温で低い不純物濃度の場合、浅い準位のドナー(Si の P や As)やアクセプタ(Si の B)は、全てイオン化している。したがって本実験の場合は光を照射していない状態でのキャリア密度は不純物濃度に等しいと考えられる。

オフ角の方向を<11-2>方向にとった理由は以下のようなものである。本実験ではシリコンの(111)面を用いており、フッ化アンモニウムのエッチングの異方性を利用して原子レベルで平坦な表面を形成する[2]。このフッ化アンモニウムによる水素終端化エッチングの際には、ダイハイドライドシリコンがエッチングされてモノハイドライドシリコンが残存する[3]。このため、オフ角の方向を<11-2>方向にとると、ステップエッジのシリコン

原子が、全てモノハイドライド状態で、原子レベルで一列に並ぶことになる。オフ角の方向がこれ以外の方向の場合は、フッ化アンモニウムのエッチングの後で、ステップエッジがジグザグ状になる可能性があると考えて、オフ角の方向を<11-2>方向に設定した。

試薬は第2章と同じである(2.2.1 参照)。基板の洗浄の方法も、第2章と同じである(2.2.2 参照)。ただし、水素終端化処理の方法も第2章とほぼ同じであるが、基板の性状によって、フッ酸水溶液およびフッ化アンモニウム水溶液への浸漬温度および浸漬時間が少しずつ異なる。これらの条件をまとめて表 4-2 に示した。p-low 基板に関してのみ、フッ化アンモニウム水溶液に亜硫酸アンモニウムを 0.025 mol/l の濃度で溶かした。これは、p 型でドーパント濃度の高い p-high シリコンでは溶存酸素による酸化の影響が大きく、酸化された部分は速やかにフッ化アンモニウム中の HF により溶解してしまうために、水素終端化後に得られる表面が平坦ではなくなるからである。参考までに図 4-1 にフッ化アンモニウムを用いずに、表 4-2 の条件で水素終端化を行った後の p-high 基板の AFM 表面形状像を示す。

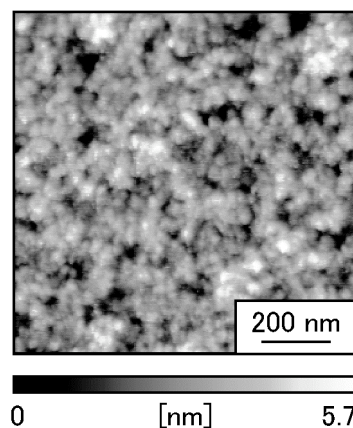


図 4-1 亜硫酸アンモニウムを用いずに水素終端化処理を行った場合の p-high 基板の AFM 観察像

表 4-1 用いたシリコンウェハーの性状

基板名称	面方位	オフ角とその方向	オフ角の誤差	厚み	ドーパント元素	比抵抗 (ohm cm)	不純物濃度 (cm ⁻³)
n-low	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	Phos.	6.44~7.46	6 × 10 ¹⁴
n-mid	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	Phos.	0.15~0.56	8 × 10 ¹⁵
n-high	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	As	0.001~0.004	7 × 10 ¹⁹ ~1 × 10 ²⁰
p-low	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	Boron	16.5~17.6	4 × 10 ¹⁴
p-mid	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	Boron	0.140~0.145	1 × 10 ¹⁷
p-high	(111)	<11-2>方向に 0.5°	0.1°	525 ± 25 μm	Boron	0.001~0.004	1 × 10 ²⁰ ~2 × 10 ²⁰

表 4-2 水素終端化条件

基板	5%HF 水溶液浸漬温度	5%HF 水溶液浸漬時間	40%NH ₄ F 水溶液浸漬温度	40%NH ₄ F 水溶液浸漬時間
n-low	室温	5 min	80 °C	30 sec
n-mid	室温	30 sec	80 °C	30 sec
n-high	室温	30 sec	80 °C	40 sec
p-low	浸漬しない	浸漬しない	80 °C	30 sec
p-mid	室温	30 sec	80 °C	30 sec
p-high	室温	5 min	50 °C	15 min

亜硫酸イオンは酸素とよく反応して硫酸イオンとなるため、脱酸素材として用いられることが多い[4]。本実験では亜硫酸イオンを水溶液に添加することで、溶存酸素の濃度を減少させることができ、このために基板の酸化が起こりにくくなったと考えられる。また、p-high 基板ではフッ化アンモニウム浸漬温度が 50℃であり、他の条件に比べて低温である。これは、溶存酸素と基板との反応速度を遅くするためである。

SAM 形成は第 2 章の 2.2.3.3 項と同じ可視光励起法を用いた。すなわち照射光のスペクトルは図 2-18 に示した通り、波長 420 nm 以上の光を用い、強度は 330 mW cm^{-2} とした。これは、第 3 章の光励起法の結果から分かるように、単色光を用いた場合には十分な SAM 形成速度が得られず、基板の酸化の影響が大きくなってしまい、SAM 形成自体の評価が困難になるからである。また、本実験では Si-H 結合が乖離しないような波長域の光が必要不可欠であるために、第 2 章の場合と同様にカットオフ波長 420 nm のローパスフィルターを用いた。反応容器は第 2 章、第 3 章の光励起法で用いたものと同じものを用いた。照射時間は 4～32 h とした。

試料の観察方法は第 2 章の実験の場合と同じである。

4.3 実験結果

得られた試料に対して行った水滴接触角測定、XPS による定量分析、エリプソメトリーによる膜厚測定の結果を表 4-3 にまとめる。なお、照射時間が 0 とは基板を水素終端化した直後の状態を表す。水素終端化シリコンの水滴接触角はほぼ 90°であった。水滴接触角が 90°に近い場合は正確な値を測定することは非常に困難である。これらの値は全て 82°から 88°までの間の値であった。そこでこれらを 84°と表記した。また、水滴接触角および XPS の定量分析により得られた C 量の時間変化をそれぞれ図 4-2、図 4-3 にまとめた。また水素終端化した直後のそれぞれの試料の AFM 観察像および各可視光照射時間で処理した基板の AFM 観察像を図 4-4～図 4-7 に示す。

表 4-3 各基板のを試料に対して行った水滴接触角測定, 定量分析, 膜厚測定の結果

基板	照射時間 (h)	水滴接触角 (°)	XPS 定量分析結果 [at.%]			膜厚 (nm)
			C	O	Si	
p-high	0	84	5	2	93	—
p-mid	0	84	5	2	93	—
p-low	0	84	4	2	94	—
n-low	0	84	1	1	98	—
n-mid	0	84	6	8	86	—
n-high	0	84	5	3	92	—
p-mid	2	104	30	4	66	2.1
p-low	2	103	27	4	69	2.0
n-low	2	102	28	6	66	2.1
n-high	2	93	22	12	66	2.0
p-mid	4	105	32	4	64	2.2
p-low	4	104	31	5	65	2.2
n-low	4	106	31	6	63	2.2
n-high	4	93	23	12	66	2.1
p-high	8	95	26	9	64	2.2
p-mid	8	100	30	10	61	2.2
p-low	8	99	28	9	63	2.2
n-low	8	108	33	7	59	2.4
n-mid	8	96	29	10	60	2.1
n-high	8	102	25	12	62	2.2
n-low	16	108	34	5	61	2.1

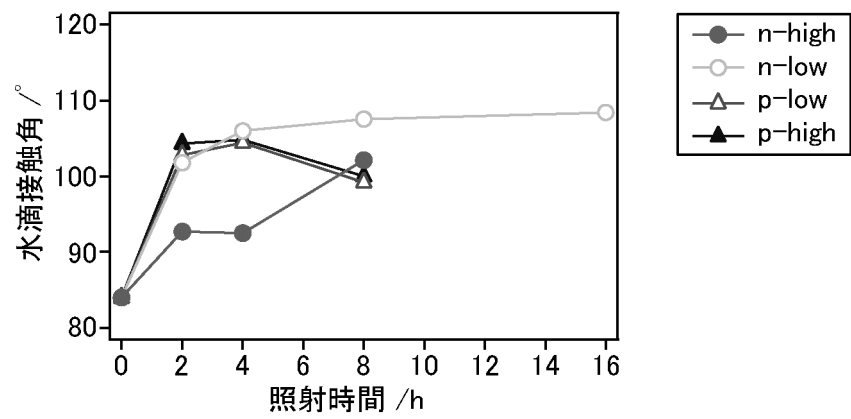


図 4-2 可視光照射による試料の水滴接触角変化

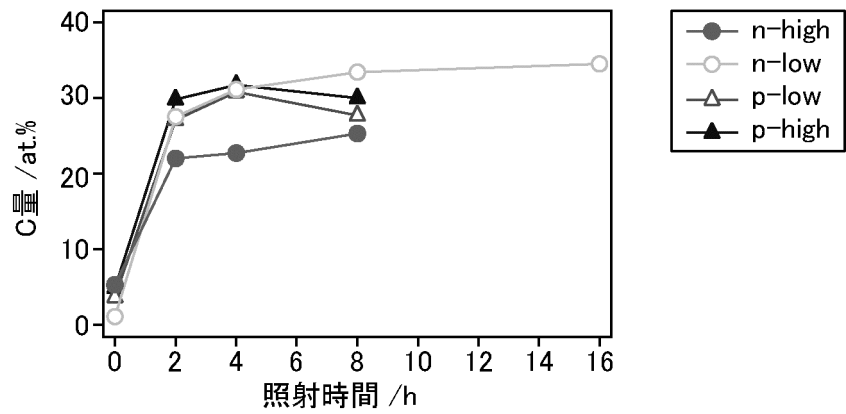


図 4-3 可視光照射による試料の C 量の変化

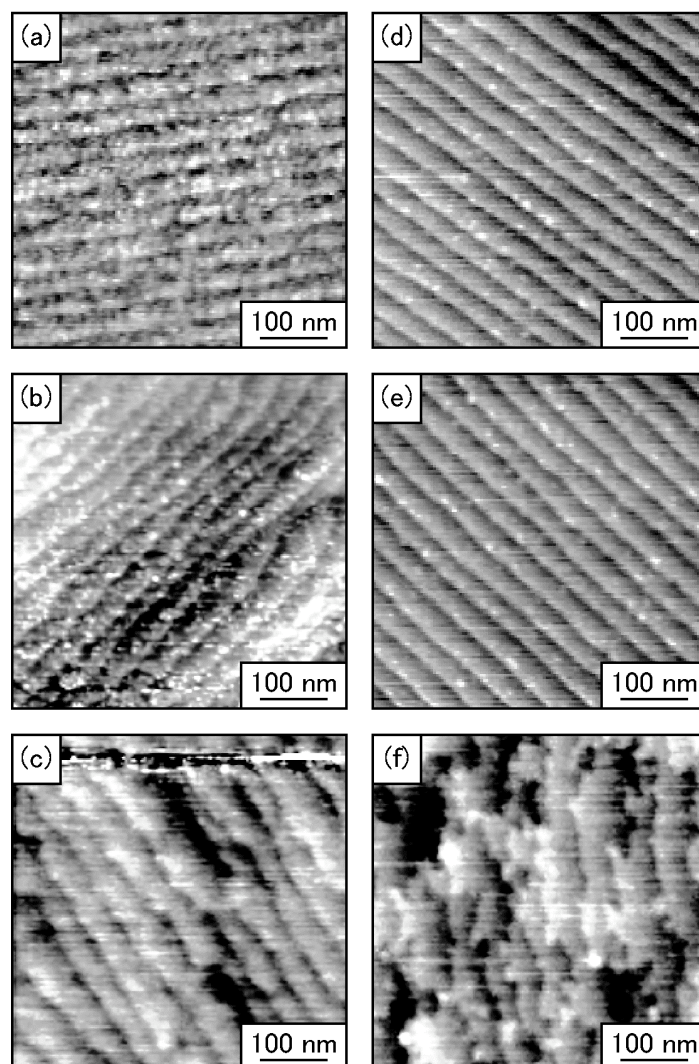


図 4-4 水素終端化した各基板の AFM 形状像.

基板はそれぞれ(a) n-low, (b) n-mid, (c) n-high, (d) p-low, (e) p-mid, および(f) p-high.

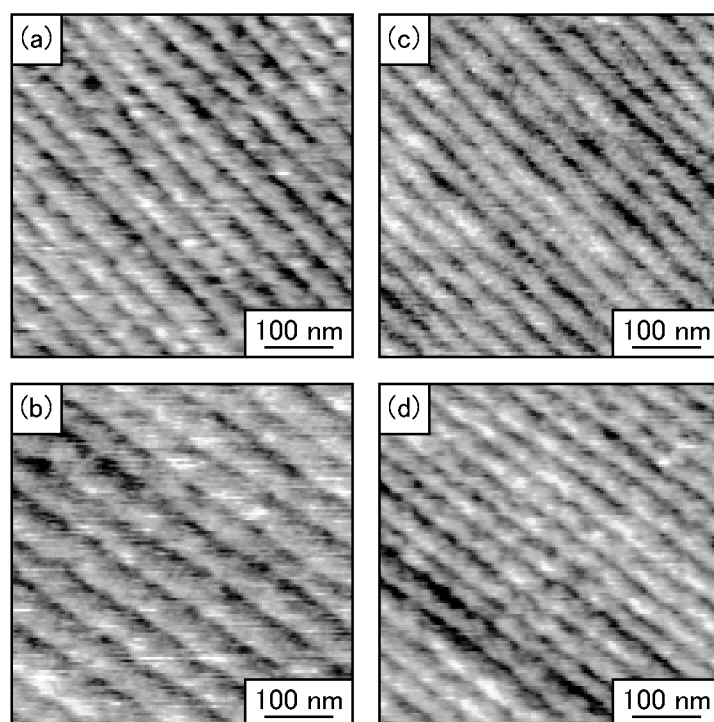


図 4-5 可視光照射時間を 2 h として作製した各基板の AFM 形状像.
基板はそれぞれ(a) n-low, (b) n-high, (c) p-low, および(d) p-mid.

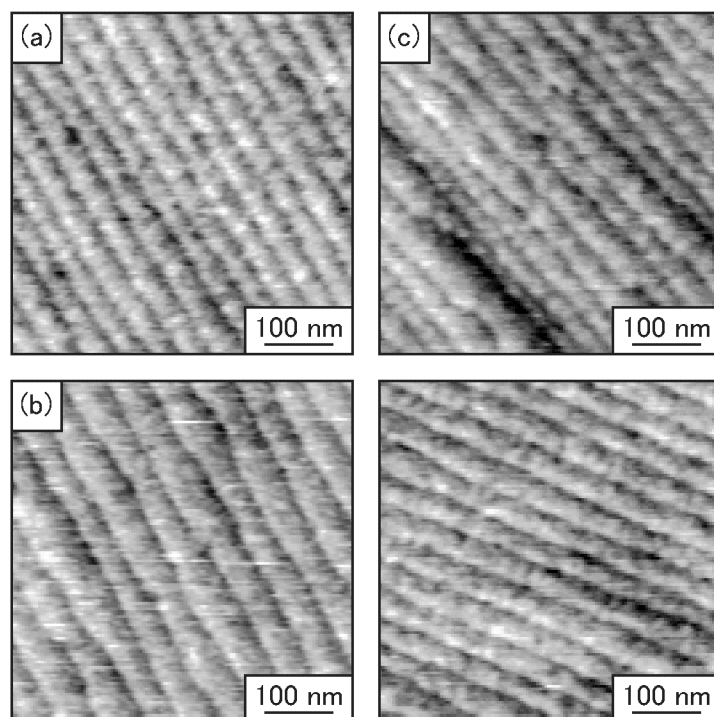


図 4-6 可視光照射時間を 4 h として作製した各基板の AFM 形状像.
基板はそれぞれ(a) n-low, (b) n-high, (c) p-low, および(d) p-mid.

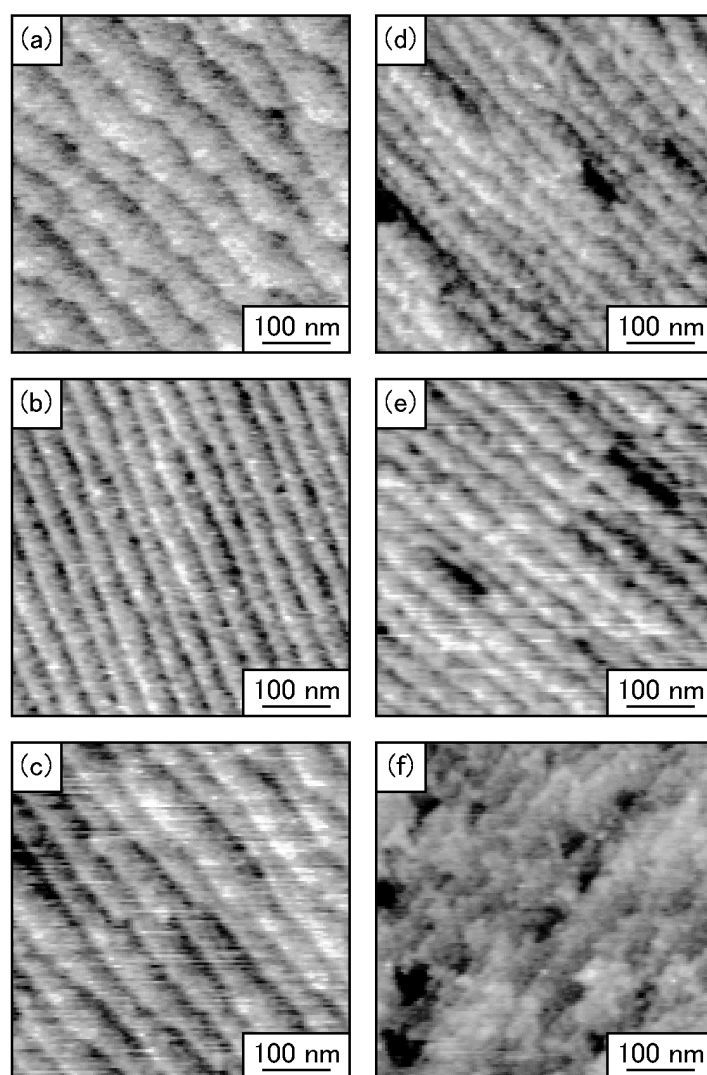


図 4-7 可視光照射時間を 8 h として作製した試料の AFM 形状像.

基板はそれぞれ(a) n-low, (b) n-mid, (c) n-high, (d) p-low, (e) p-mid, および(f) p-high.

まず水素終端化処理により,十分に酸化膜が除去されていることが, XPS による定量分析の結果からわかる(表 4-3). また, 水滴接触角は先に述べたように, 全ての種類の基板において 82°から 88°までの間の値であり, これは水素終端化シリコンとして報告されている値と一致する[5]. また AFM 観察像では全ての基板でテラスとステップからなる階段状の構造が確認できる(図 4-4). 以上により, 各種類の基板で原子レベルで平坦な水素終端化シリコン表面が得られたことが分かる. ここで, 特に p-high 基板に関して, 亜硫酸アンモニウムを添加することで原子レベルで平坦な水素終端化シリコン表面が得られたことがわかる[4].

可視光照射を行い処理した試料の結果を概観すると, まず 1-ヘキサデセン中で可視光

を照射することにより，基板上に有機分子が固定化されたことが，水滴接触角測定，C 量の変化から分かる(表 4-3). また, AFM 像ではどの照射時間の場合でもテラスとステップからなる階段状の構造が見られることから，基板上に固定化された有機分子が高い配向性を持って吸着していることがわかる(図 4-5～4-7). これは第 2 章でも説明した通りである.

次にこれらの結果を詳細に検討する. 図 4-2 および図 4-3 に示された水滴接触角変化および C 量の変化で，特に p 型の基板において，n-low 基板に見られたような単調な増加が見られない. ここで，表 4-1 に示された O 量に注目すると，p-low 基板，p-mid 基板に対して可視光照射時間 8 h で処理したものは O 量が 9 ～ 10 at.% 存在する. これは n-low 基板を可視光照射時間 8 h で処理したものと比べて十分に大きく，基板表面が酸化してしまっていると考えられる. 実際，XPS の Si-2p のスペクトルを見てみると，酸化シリコンに由来すると考えられるピークが見られる. 図 4-8 は水素終端化直後および可視光照射時間を 8 h で処理した p-low 基板および p-mid 基板の Si-2p の XPS スペクトルの束縛エネルギー 103.5 eV 付近の拡大であるが，水素終端化直後の基板ではピークが見られないのに対して，可視光照射時間を 8 h で処理した基板のものはピークが見られる. すなわち基板のシリコンが酸化していることが分かる. 表 4-3 からは他にも，n-high 基板で，水素終端化時には O 量がほとんどないのに対して製膜処理後には 12 at.% 程度の O 量が確認された. このように，本実験では製膜中の脱気が不十分のためシリコン表面が酸化している.

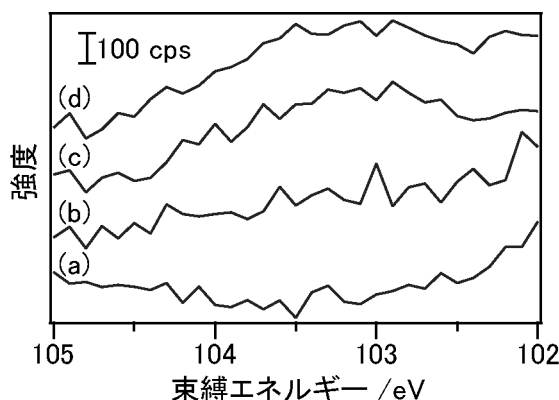


図 4-8 水素終端化直後の(a)p-low 基板および(b)p-mid 基板と，可視光照射時間を 8 h で処理した(c)p-low 基板および(d)p-mid 基板の Si-2p の XPS スペクトル.

ここで、本実験により得られた試料の O 量と C 量の関係を図 4-9 に示す．図中の O 量と C 量が共に 10 at.%以下の点は、水素終端化直後の状態の試料を表す．C 量が 20 at.%以上の点の集合に注目すると、これらは全体として負の相関を持っている．すなわち、O 量が多くなると C 量が小さくなる傾向がある．これは表面が酸化していると分子吸着量が少ないということである．すなわち、本実験では脱気が適切に行えておらず、製膜処理中に表面が酸化し、酸化している部分は原料分子との反応性を失っているために、結果的に吸着分子量が減少したと考えられる．第 2 章や n-low 基板ではほとんど影響を持たなかった表面の酸化が、本実験で影響をもっている原因は、ドーパント濃度が高いと表面の欠陥の割合が上昇し、酸化が起りやすくなるということ、p 型の表面はなんらかの理由で酸化が起りやすくなっているということが考えられる．前者に関して、シリコンの単結晶ではシリコン原子の密度が $5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを考えれば、表 4-1 から、水素終端化表面に露出している原子の中でドーパントの割合は n-high 基板の場合で $1.4 \sim 2.0 \times 10^{-3}$ である．

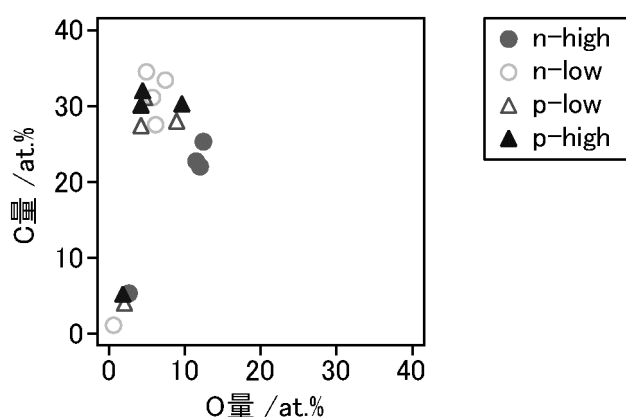


図 4-9 各試料の O 量と C 量の関係

基板表面で SAM の吸着と表面の酸化が同時に進行している場合には、エリプソメトリーによって得られる膜厚には、シリコン酸化物による寄与と吸着分子による寄与の両方がある．そこで今回の場合は、エリプソメトリーにより得られた膜厚の大きさでは分子吸着量に関する情報を得ることはできない．

本節をまとめると以下のようなになる．

- ・様々なドーパント濃度および極性のシリコン基板の原子レベルで平坦な水素終端化表面を得た
- ・シリコン基板がどのようなドーパント濃度および極性を持っていても、可視光励起法により基板上に SAM を形成する

・製膜処理中の表面が酸化し、酸化している部分は原料分子との反応性を失っているために、結果的に吸着分子量が減少したと考えられる。

4.4 考察

前節では単純にシリコン基板がどのようなドーパント濃度および極性を持っていても、可視光励起法により基板上に SAM を形成すると述べた。ここではドーパントの濃度や極性が可視光励起法による SAM 形成にどのような影響を与えたかを考察する。前節でも述べたように、全体として脱気が適切に行えておらず、このために表面が酸化し、分子吸着量が少なくなっていた。ここで、表 4-3 の可視光照射時間 8 h の結果に注目する。ここでは O 量が 10 at.%程度であり、酸化の影響はほぼ同じであると考えられる。これらの試料では p 型よりも n 型の方が全体的にやや水滴接触角が高く、C 量が多い。これは n 型の基板の方が分子吸着量が多かったことを示す。

第 3 章では次のような反応機構を提案した。すなわち、基板の極性が n 型であるので表面付近でバンドが表面方向に対して上向きに曲がっており、これにより光照射によって生成された正孔が表面に偏る。また光照射によって生成された伝導電子は逆にバルクの方へと偏る。この表面に偏った正孔に対して親和的に 1-ヘキサデセン分子のビニル基が近づき、 $-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{H}-$ からなる 4 員環構造を経て、 $\text{Si}-\text{C}$ 結合が形成される。上記の結果はこの提案を支持するものである。すなわち、基板の極性が n 型の場合は表面付近ではバンドが上向きに曲がっており、表面には正孔が伝導電子よりも多く分布する。一方、基板が p 型の場合はバンドが下向きに曲がっており、表面には伝導電子の方が正孔よりも多く分布する。ビニル基は求核的な官能基であるので、より多くの正孔が表面に分布している n 型シリコンの表面により近づきやすく、そのために n 型の基板の方が分子吸着量が多かったと説明できる。

ここで、今回のように可視光励起法で p 型と n 型のシリコンへの分子吸着量に差が現れたことは、p 型と n 型で表面付近でのバンドの曲がる向きが逆であることを示唆しており、これは同時に表面準位がバルクのシリコンの禁制帯内にあることを示唆している。しかし、理想的な水素終端表面では表面準位は、バルクのシリコンの禁制帯内には無い [6]。今回の場合で表面準位がバルクのシリコンの禁制帯内に現れた理由としては、例えばステップなどの欠陥のために、シリコンが完全に水素で終端されていない部分があり、これにより禁制帯内に表面準位が現れている可能性がある。また、p 型と n 型の分子吸着量の差は特にロードパントの試料に現れているように思われる。ドーパント量が多くなると分子吸着量の差が現れにくい理由としては、分子の吸着以外に表面の酸化が多く起こってしまった可能性以外に、界面付近でバンドが曲がっている領域の幅、すなわち空乏層の幅が、ロードパントの場合と比べて小さくなっていることが挙げられる。

参考文献

- [1] Sze, S. M. *Semiconductor Devices -Physics and Technology-* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed., p.49 [in Japanese].
- [2] Higashi, G.S.; Becker, R.S.; Chabal, Y.J.; Becker, A.J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1656 - 1658.
- [3] Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 2, 23 - 34.
- [4] Fukidome, H.; Matsumura, M. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 130 - 132, 146 - 150.
- [5] Sato, Y. and Maeda, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 6508 - 6513.
- [6] Yu, H.; Webb, L.J.; Heath, J.R.; Lewis, N.S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 252111 - 252113.

第 5 章 VUV 照射による 1-アルケン SAM の化学変化

5.1 緒言

5.1.1 SAM の VUV リソグラフィー

自己集積化はボトムアップアプローチによる材料ナノテクノロジーのキープロセスである。しかしながら、自己集積化だけで、微小機械や電子デバイスを構築することは、今のところ、非現実的である。リソグラフィー技術に代表される、トップダウンアプローチに基づいたマイクロ／ナノテクノロジーの援用が必要不可欠であり、トップダウンとボトムアップの両アプローチを組み合わせしていくことが、今後ますます重要になる。このような観点から、現在、さまざまな微細加工技術によって、SAM のマイクロ～ナノ構造を構築する技術が、注目を集めている[1]。本研究ではさまざまな微細加工技術の中でも真空紫外光(Vacuum Ultra-Violet, VUV)を用いた光リソグラフィーに注目した。

リソグラフィーにおいて、より高い空間分解能を得るために、フォトリジスト膜の厚みや原料分子の分子量などの均一性は、非常に重要である。SAM はこのような均一性を兼ね備えており、良いフォトリジスト膜の候補の一つである。SAM の中でも特にシリコン基板上に製膜された SAM のリソグラフィー技術は、電子デバイスへの応用を考えれば重要である。第 1 章で紹介したように、シリコン基板上の SAM としては大きく二種類が存在し、本論文ではそれぞれ酸化膜介在型 SAM, 直接結合型 SAM と呼称している。これらのフッ酸等の薬液に対する耐久性を調べた研究によると、後者の方が耐久性が強いと報告されている[2,3]。レジスト膜としての性能を考えれば、酸化膜介在型 SAM よりも直接結合型 SAM の方が有用である。しかしながら、SAM としての歴史は酸化膜介在型 SAM の方が長いために、直接結合型 SAM に対して光リソグラフィーを応用した研究報告は少ない[4]。

一方、光リソグラフィーの照射光として VUV を利用し、これを SAM に適応する試みは Sugimura らの研究グループによって積極的に行われてきた[5-9]。VUV は、一般的には波長 100～200 nm の光であり、大気中では酸素により吸収され急激に減衰してしまい、真空中でしか伝播しないために「真空紫外光(VUV)」と呼ばれる。このような光の光源として Sugimura らはキセノンエキシマーランプを選択した。用いたキセノンエキシマーランプは中心波長 172 nm の光を出射し、この波長の光は、試料表面の有機物汚染を除去する目的で、実用化されている。化学成分の点からも量的にも、SAM は有機物汚染と大差ない。したがって、SAM もこの光洗浄によって除去できると期待される。マイクロスケールのフォトマスクを通して露光すれば、露光領域だけが光洗浄され、結果的に SAM がマイクロパターン化されることになる。

通常は光パターニングプロセスは、膜内の特定の官能基、化学結合の光反応を利用している[10]。これに対し、VUV を用いたパターニングでは、後に述べる理由で原理的に

全ての有機膜に応用することができ、通常の波長域の光を用いたパターンニングよりも優れている。

VUV を用いた SAM の分解機構は VUV が酸素に吸収され、この酸素が励起して活性酸素種となり、この活性酸素種が SAM 構成分子を酸化、分解し、 CO_2 や H_2O となり飛散するという間接的な分解であると言われている。このために、この技術は酸素増感露光とも呼ばれる。ここで、分解速度を速めるためには、照射距離を短くした方が良い。これは単純に SAM 表面での VUV 強度が増すからである。酸素濃度に関しては、多すぎると、試料表面に到達する VUV の強度が減ってしまい、分解が遅くなる。一方少なすぎても、生成される活性酸素種の量が減ってしまい、分解が遅くなる。従って最速の分解速度を得るための最適な酸素濃度というものが存在するはずであり、この最適化を行った研究も報告されている[7]。VUV を用いた SAM の分解において、光源と SAM 被覆基板との間の距離と、雰囲気中の酸素濃度の 2 つが重要な要素である。

また、この分解過程において、SAM 表面に酸素と結合した炭素が確認されており、この極性官能基の生成を表面修飾技術として研究した例もある。Kim らは VUV 照射距離を十分に長く取り、試料表面に直接 VUV が照射されないような条件下で、VUV 照射を行った[11]。その状況では SAM は活性酸素種によって穏やかに酸化し、表面には極性官能基が生成することが詳細に調べられた。また、この極性官能基で覆われた表面を下地として、自己集積化技術を応用し、多層膜の形成を行った。

5.1.2 本実験の目的

以上のようにシリコン基板上の SAM に対して VUV リソグラフィーを適応している研究例はいくつか存在する。しかしながらその多くは SAM として酸化膜介在型 SAM を用いている。シリコン基板上の SAM をレジスト膜として利用することや、SAM とシリコンの電子的なリンクを利用したデバイスを作製することを考えれば、直接結合型 SAM に対して VUV リソグラフィーを適応した研究が必要である。

また、先に Kim らが行った研究のように、VUV 照射を表面修飾として利用する場合には単に露光による SAM の分解だけではなく、SAM が完全に分解除去される前の中間状態の詳細な調査が必要である。このような中間状態の詳細な調査も、酸化膜介在型 SAM では行われているものの、直接結合型 SAM に関して行われた例はない[6,8]。

本実験では 1-ヘキサデセンをシリコン表面に接合した直接接合型 SAM へ、VUV を照射し、その化学変化を詳細に調べることを目的とした。まず実験 1 では、パターンの無い状態で VUV を用いて SAM を露光し、マクロ的な状態の変化を X 線光電子分光法と水滴接触角測定を用いて調べた。次に実験 2 では実際にパターンのある状態で SAM を露光し(図 5-1)、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)およびケルビンプロー

ブフォース顕微鏡(Kelvin probe Force Microscope, KFM)により, 摩擦力と表面電位の変化を調べた[12]. KFM では表面電位を高い水平分解能で知ることができ, 本実験では表面電位の変化を調べることで, 各々の段階の表面状態を考察する. 図 5-1 では, 露光された領域内で活性酸素種が発生し, それにより SAM 構成分子が酸化され, 酸化体が飛散している. パターンを用いることで, 実際に SAM がマイクロパターン化されることを確かめることができる. パターンを用いるもう一つの利点として, AFM, KFM による観察が挙げられる. AFM, KFM によって表面の状態を調べる時は, 別々に用意した試料を観察するよりも, 同一視野内に, 露光されている領域と露光されていない領域を用意し, 同時に観察する方が比較が行いやすい. 本実験では VUV 照射により最表面に形成される官能基の種類と, 表面電位変化の関係を, バンドダイヤグラムによって説明した.

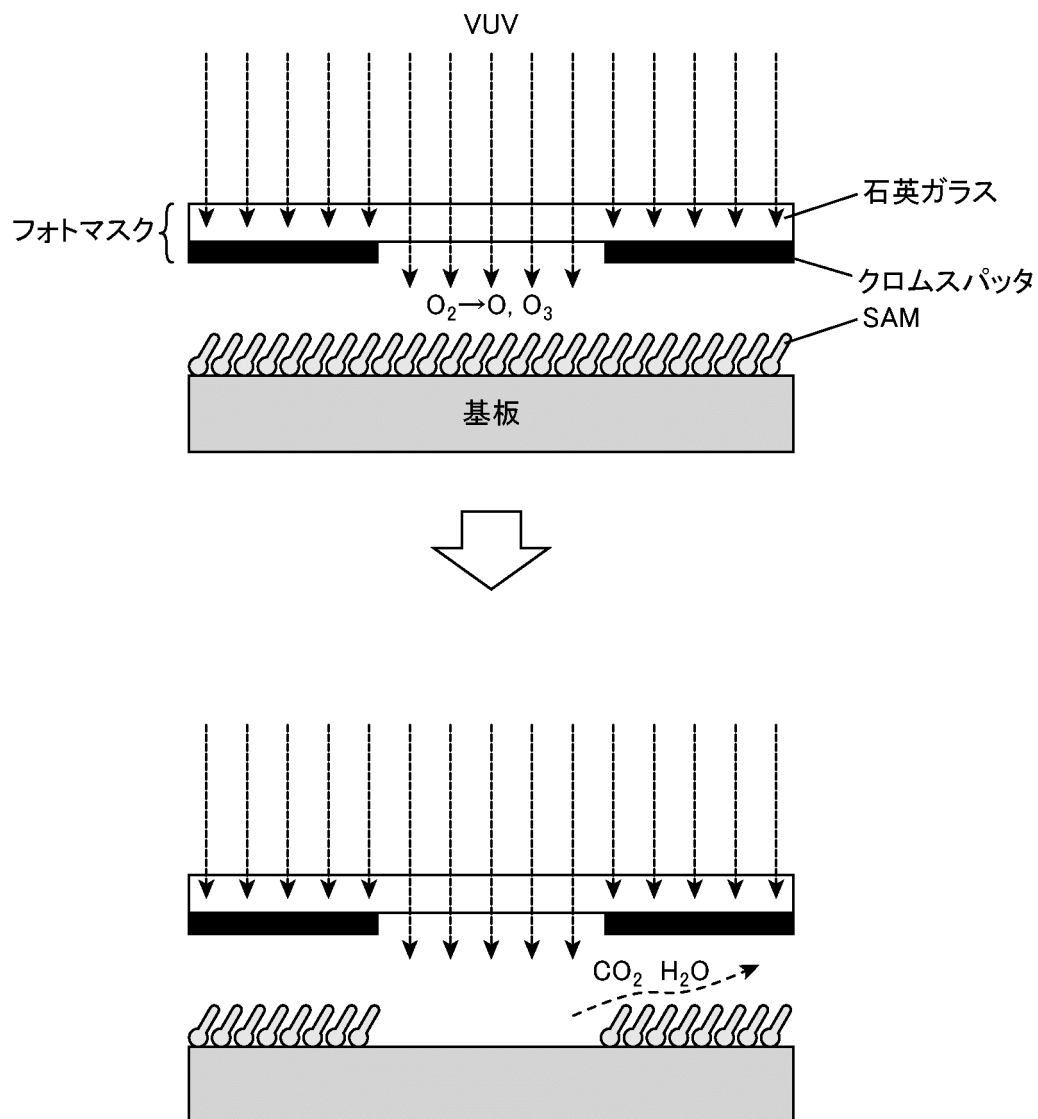


図 5-1 フォトマスクを用いた SAM の VUV 露光

5.2 実験方法 1

5.2.1 試料

1-alkene SAM は原料分子を 1-ヘキサデセン分子とし、2.2.3.1 と同様の方法で熱励起法を用いて作製した。

5.2.2 VUV 照射

VUV 照射に用いた装置は 2.1.1 でシリコン基板を水素終端化する前に、洗浄のために用いたものと同じである。装置の模式図は図 2-10 に、出射スペクトルは図 2-11 に示されている。ただし、本実験では SAM 被覆試料の上にフォトマスクを配置し、そのフォトマスクが動くのを防ぐためにその上にさらに石英製の重しを配置した。VUV 露光装置の概観図を図 5-2 に示す。フォトマスクは図 5-1 に示したような断面構造で、厚さ 2 mm、大きさは 20 mm 四方の石英ガラスにクロムスパッタによりパターンが切られている。クロムスパッタパターンの厚さは 0.1 μm である。パターンは 2 mm 四方の範囲内に切られており、この中に 4 つの領域がある。本実験でフォトマスクを用いた露光を行った試料は図 5-3 に示したような 10 μm \times 50 μm のパターンの領域についてのみ後述する試料評価を行った。図中の黒い部分にはクロムがスパッタされており、光が透過できない。図中で白い部分は光がどうかすることが出来る。水滴接触角、XPS、エリプソメーターで評価するための試料では、フォトマスクの代わりに、クロムスパッタのされていない石英ガラスを用いた。この場合には試料表面は全域にわたって VUV が照射される。

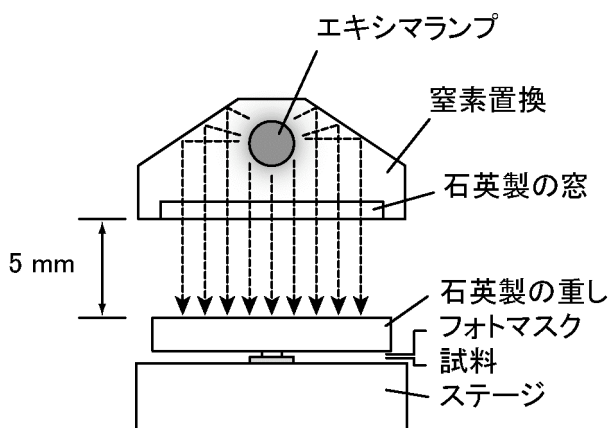


図 5-2 VUV 照射の実験概観図(実験 1)

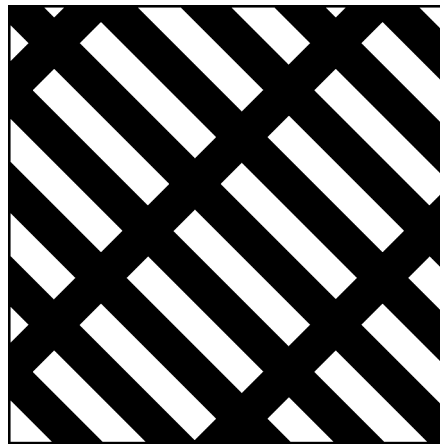


図 5-3 フォトマスクの上面模式図

VUV 照射の際には石英ガラスの重しと VUV ランプの間の距離を 5 mm に固定した。VUV の強度をランプの窓からの距離ごとに測った結果を表 5-1 に示す。強度の測定には紫外線積算光量計(ウシオ社製)を用いた。結果の照射距離 2 mm のデータと 7 mm のデータを比べてみれば 5 mm で 34%透過しており, 10 mm では 12%透過する計算になる。なお, 文献によれば波長 172 nm での酸素の光吸収係数は $10\sim 15\text{ cm}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ であり, 酸素分圧 0.2 atm の大気中では 10 mm で 5~13%透過すると報告されており[13], 実測値とほぼ一致する。また石英製の重しの厚さは 10 mm であり, フォトマスクの厚さが 2 mm であるので, VUV は石英を 12 mm の距離透過する。本実験で用いた波長の VUV は, 本実験で用いた石英を 10 mm で VUV を 90%透過するので, 12 mm では 88%透過する計算になる。すなわち, 本実験では, 試料表面での VUV 強度は 4.2 mW cm^{-2} であった計算になる。VUV 照射時間は 0~500 秒とした。VUV 照射後は洗浄等の後処理を行わずにそのまま次項で説明する試料評価を行った。なお, 表 5-1 に関して, VUV 照射距離が長い場合の光量は非常に小さく, 相対的に誤差が大きくなっている。

表 5-1 VUV 照射距離と光量の関係

VUV 照射距離 (mm)	光量 (mW cm^{-2})
2	9.1
7	3.1
12	1.8
17	1.3
22	1.1
27	0.8
32	0.7

5.2.3 試料評価

まずパターンのない石英板を通して VUV を照射した試料に対して、水滴接触角測定、XPS 測定、およびエリプソメトリー測定を行った。これら方法はそれぞれ 2.2.4.1 項、2.2.4.2 項、および 2.2.4.3 項で説明した通りである。XPS 測定において、C 1s スペクトルから存在する C 原子の化学状態を詳細に調べた。この時、スペクトルの強度は得られたそのままの値で評価した。スペクトルの強度は装置内に導入する試料のサイズで変化する。そのため、本実験においては XPS に導入する試料の表面の面積が 10%以下の誤差となるように注意した。

得られたデータを元に、照射時間を決定し、パターンのある石英板、すなわちフォトマスクを通して試料表面に VUV を照射した。このようにして得られた試料の摩擦像、および電位像をそれぞれ AFM および KFM を用いて測定した[12]。AFM は通常表面の形状を調べるものであるが、操作方向を変えて、カンチレバーのねじれの大きさの情報を得ることで走査している位置の摩擦係数を知ることができる。実際に摩擦係数の絶対値を得ることは難しいが、1 枚の摩擦像の中でカンチレバーのねじれの大きさを比較することで、摩擦係数の大きさを比較することができる。また、KFM ではカンチレバーと試料表面が接近した時にそれらの仕事関数の差から発生する静電気力を感知し、この力が 0 となるように外部から電圧を印可する。この時、印可した電圧の値から得られる像が電位像であり、原理的には試料表面の各点とカンチレバーの先端の仕事関数の差が像となって現れる[12]。なお、本実験では、カンチレバー側を基準にしてサンプル側にどれくらい電圧をかけたかを検出している。また KFM では同時に形状像も得ることが出来る。

本実験ではセイコーインスツルメンツ製 SPI-3800N プローブステーション、同社製

SPA300HV ユニットを用いた。スキャナは 150 μm スキャナを用いた。カンチレバーは同社製 SI-DF3-A (シリコン製, 金コート, バネ定数 1.6 N/m, 共振周波数約 27 kHz) を使用した。AFM による摩擦像測定時はコンタクトモードで, KFM による電位像および形状像測定時はノンコンタクトモードで測定を行った。またこれら 3 種類の像の測定は, 真空中で行った。チャンバーの真空引きはターボ分子ポンプで行った。同じ試料を測定する時には, チャンバーを開放せず, すなわちカンチレバーも交換せず, 同じ範囲で二種類の像を取った。カンチレバーの走査方向は摩擦像測定時は通常の AFM モードと比べて走査方向が 90 度ずれている。これは, カンチレバーがねじれやすいようにずらしているのだが, 本実験結果の表示の際には見やすさのために KFM モードでも同様に走査方向を 90 度回転させた。KFM 測定時に, 励振電圧は 2 V, 電位の励振周波数は, 位相測定用振動の周波数よりも 2 kHz 小さい値とした。装置の制御およびデータ解析には本体付属のソフトウェアを用いた。

5.3 実験結果 1

5.3.1 試料表面全面に VUV を照射した場合

図 5-4 に VUV 照射による水滴接触角の変化を, 図 5-5 に膜厚の変化を, 図 5-6 に XPS の定量分析の結果得られた C 量の変化を示す。また, 図 5-7 には XPS により得られた C 1s のスペクトルの変化を, 図 5-8 には Si 2p のスペクトルの変化を示す。

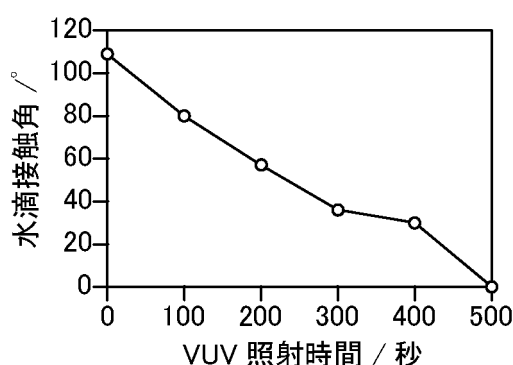


図 5-4 SAM 被覆試料の VUV 照射による水滴接触角の変化

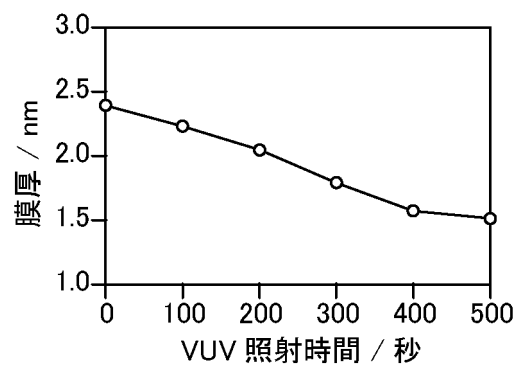


図 5-5 SAM 被覆試料の VUV 照射による膜厚の変化

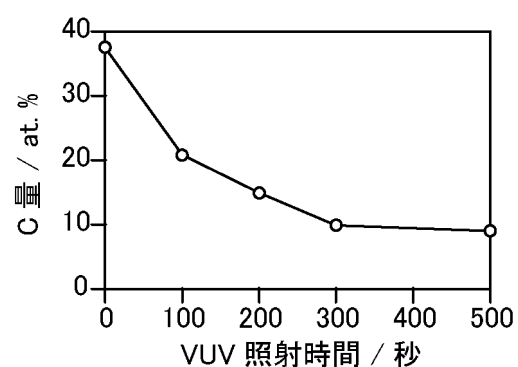


図 5-6 SAM 被覆試料の VUV 照射による C 量の変化

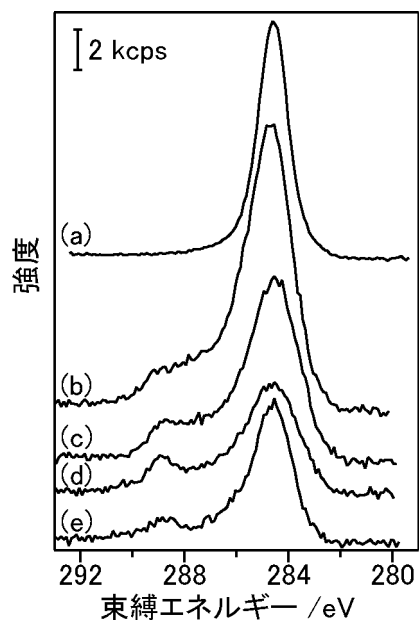


図 5-7 VUV 照射前後の SAM 被覆試料の XPS C 1s スペクトル

(a)VUV 照射前, および VUV を(b)100, (c)200, (d)300, (e)500 秒照射後のスペクトル.

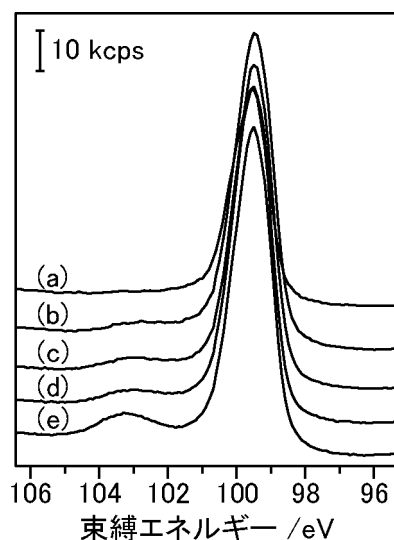


図 5-8 VUV 照射前後の SAM 被覆試料の XPS Si 2p スペクトル

(a)VUV 照射前, および VUV を(b)100, (c)200, (d)300, (e)500 秒照射後のスペクトル.

水滴接触角は照射時間とともに徐々に減少し, 照射時間 500 秒で 0° となっている. これは, 表面の有機分子がほぼ完全に分解除去され, シリコン表面に OH 基が生成したためと考えられる. これは, 膜厚, 表面の C 量が同様に減少していることから示唆される. 図 5-8 の Si 2p のスペクトルで, 照射時間が長くなると, バルクのシリコンの 99.5 eV あたりのピークよりも 3 eV 程度高束縛エネルギー側にブロードなピークが徐々に現れている. これは, 表面のシリコンの酸化シリコンに由来し, VUV 照射時には, 初めは SAM 構成分子の分解のみが起こっているが, 300 秒後あたりから, 有機分子の分解と同時にシリコン表面の酸化も起こっていることがわかる. 膜厚が 0 nm になってから再び大きくなるのではなく, 徐々に減少していることから, これが確かめられる.

また, C 1s のスペクトルの変化に注目すると, 照射時間 100 秒から, アルキル鎖を構成する C 原子由来の 285 eV あたりのピークよりも 4 eV 程度高束縛エネルギー側にピークが見られる. このピークは炭素に酸素が結合した状態の存在を示しており, VUV によって発生した活性酸素種と SAM 構成分子が反応し, COOH 基あるいは CHO 基, あるいはラジカルである, $\text{COO}\cdot$, $\text{C}\cdot$, という状態が形成されていると考えられる. VUV 照射によるこのような表面での炭素と酸素の化合物の形成は, Kim らによっても報告されている通りであり[1,11,14], このような化合物状態を経由して CO_2 や H_2O が形成され, これが飛散して表面の SAM が分解していくと考えられている.

これらをまとめると, 本実験の場合の VUV 照射による試料の表面の変化の過程は図 5-9 のようになる. 本実験では初期状態では表面に酸化膜が存在しないので, SAM の分解

と同時にシリコンの酸化が起こっていると考えられる。(a)まず VUV により酸素が活性酸素種となる。(b)次に生成された活性酸素種が SAM を構成している分子の表面部分と反応し、COOH 基や COO \cdot などのラジカル部分などが生成される。(c)さらに分解物として CO₂, H₂O が形成され、これは飛散していく。(d)SAM の分解が進むと、表面のシリコンが部分的に露出し、ここが活性酸素種による酸化を受けて酸化シリコンとなる。(e)最終的には全ての有機分子が分解し、基板はシリコン酸化膜で覆われる。

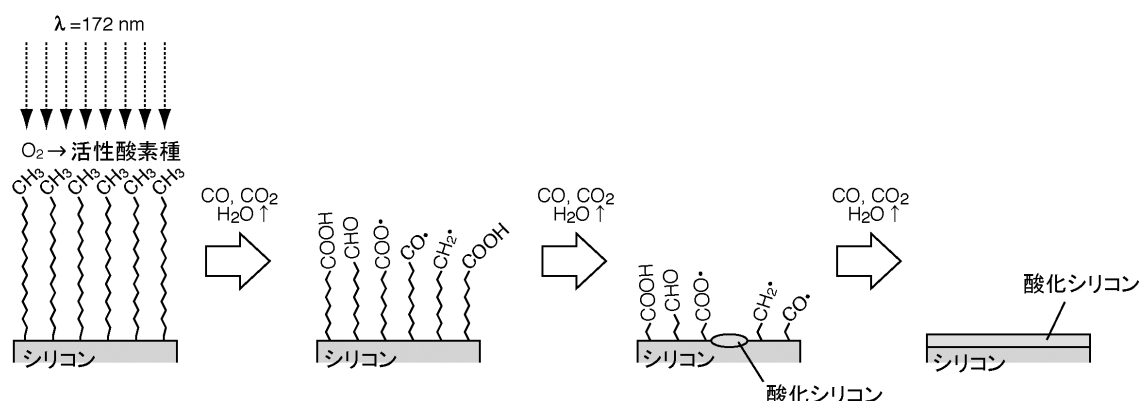


図 5-9 VUV 照射による直接結合型 SAM の分解過程の模式図

5.3.2 フォトマスクを用いた場合

前項では直接結合型 SAM に VUV を照射し、SAM がどのように分解するか、また分解が完全に終わる前に、分解と同時にシリコン表面の酸化も起こることが分かった。さらに、前項の結果から、これらの変化が本実験の条件でどれくらいの照射時間で起こるのかも明らかとなる。本項では、前項の結果をもとに、SAM がまだ完全には分解されていない条件、すなわち照射時間 100 秒と、ほぼ完全に SAM が分解されたと考えられる照射時間 500 秒という条件で、フォトマスクを用いて実際にパターニングを行い、この表面の摩擦像および電位像を測定した。図 5-10 に VUV 照射を 100 秒行った試料の (a)AFM モードで測定した摩擦像、(b)KFM モードで測定した電位像、および (c)KFM モードで測定した形状像を、図 5-11 に VUV 照射を 500 秒行った試料の (a)AFM モードで測定した摩擦像、(b)KFM モードで測定した電位像、および (c)KFM モードで測定した形状像を示す。用いたフォトマスクのパターンと同様のパターンが全ての像で見られ、フォトマスクを用いて VUV を照射したことにより、パターンが形成されたことが分かる。図 5-3 に示したようにフォトマスクは四角形内を光が透過するように設計しており、図

5-10 および図 5-11 の各像でも四角形内部が露光された領域である。前項では、VUV 照射時間 100 秒の試料は図 5-9 の第二段階に示すように、表面が COOH 基, CHO 基, CO \cdot , COO \cdot , CH $_2\cdot$ で覆われているだろうと述べた。しかし、VUV 照射が終了してから SPM での観察までにはある程度の時間が経過しているため、ラジカル状態が保存されているとは考えにくい。したがって、この表面は SPM 観察時には COOH 基, CHO 基, が露出していると考えられる。ここではこれらを極性官能基と呼ぶことにする。すなわち、図 5-10 で四角形内は表面が極性官能基で覆われている状態である。摩擦像に注目してみると、極性官能基末端表面はメチル基末端表面に比べて摩擦力が大きいことが分かる。電位像に注目してみると、極性官能基末端表面はメチル基末端表面に比べて表面電位が 30 ～ 50 mV 程度が大きいことが分かる。同様に、図 5-11 では、四角形内は表面の有機分子が分解除去され、酸化している。摩擦像に注目してみると、酸化シリコン表面はメチル基末端表面に比べて摩擦力が大きいことが分かる。電位像に注目してみると、酸化シリコン表面はメチル基末端表面に比べて表面電位が 10 mV 程度が大きいことが分かる。さらに、電位像では、パターンの四角形の端の部分で電位が他の部分よりも 20 ～ 30 mV 程度高くなっている。形状像では図 5-10 および図 5-11 の両方で左側が盛り上がっているような像が得られているが、測定時のなんらかの影響によるもので、実際には右側部分のような構造が続いていると思われる。VUV 照射時間 500 秒の試料で、露光領域が他よりも上がっているのは、酸化シリコンの生成の寄与が大きいためだとも考えられる(図 5-11(c))。しかし、VUV 照射時間 100 秒の試料で、露光領域が他よりも盛り上がっていることは説明がつかない。

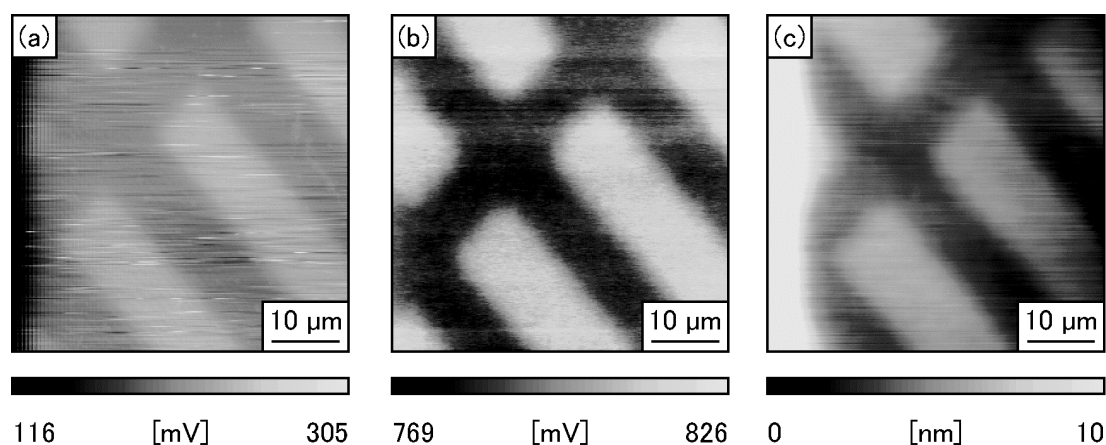


図 5-10 VUV 照射を 100 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b)KFM モードで測定した電位像, および
(c)KFM モードで測定した形状像

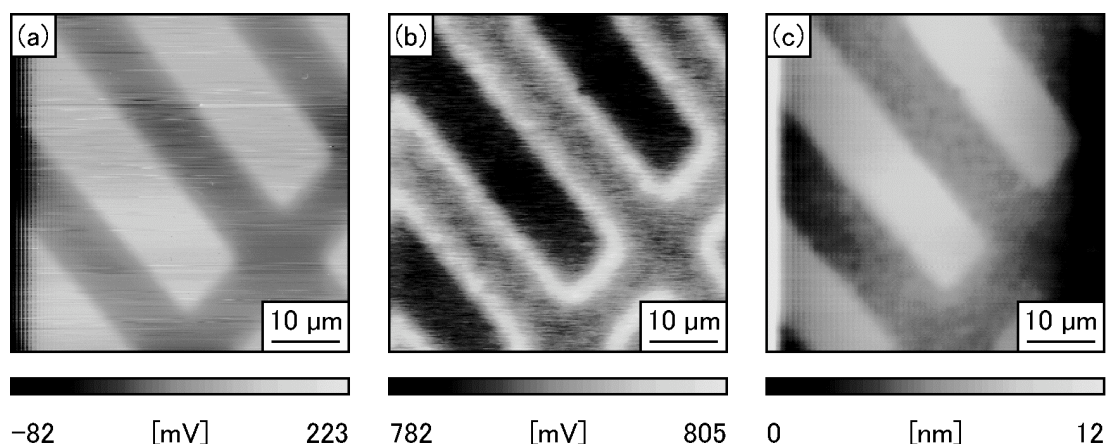


図 5-11 VUV 照射を 500 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b)KFM モードで測定した電位像, および
(c)KFM モードで測定した形状像

VUV 照射時間 500 秒の試料では、電位像において、露光領域と非露光領域の境界部分で特に電位の高い部分があった。この部分はフォトマスクのマスクの端の部分で回折により漏れ出たか、あるいは VUV ランプの構造上 VUV がマスクや試料に対して平行光ではないが、これが斜め入射し、真の露光部分よりは強度が弱いものの、ある程度の光量で VUV の照射を受けた部分ではないかと考えられる。そうであるとする、この部分では、露光領域の中心よりは遅い速さで図 5-9 に示した分解過程が起こっていると考えられる。すなわち、この部分では表面が極性官能基によって覆われていると考えられる。これは、VUV を 100 秒照射した時の極性官能基で覆われた部分の表面電位が上がっていたことにも対応する。

上記のフォトマスクのマスクの端の部分での回折や VUV がマスクや試料に対して斜め入射したために、ある程度の光量で VUV の照射を受けた部分が存在するのは、マスクと試料との密着が悪いためと考えられる。実際、この実験 1 でもちいた VUV 照射条件ではマスクと試料の間に空間が出来ている可能性がある。それは、フォトマスクで実際にクロムによりパターンが形成されているのは中心部分のごく小さな 2 mm 四方領域だけであり、その上の重しの重心がここを外れると、全体が傾いてしまうからである。また、単に重しがフォトマスクの上に載っているだけであり、やや不安定である。そこで、次の実験 2 ではこの密着性の悪さを改善するために特製の治具を用意し、またフォトマスク自体も表面全体にクロムによりパターンの形成されたものを用いて実験を行った。また、摩擦や電位の時間変化をさらに細かく調べた。

5.4 実験方法 2

前項では直接結合型 SAM に VUV を照射した際に、まず SAM の分解が起こり、さらに分解が進むと同時にシリコン表面の酸化が起こることが明らかとなった。また、SAM が完全に分解される前の極性官能基で表面が覆われた状態では、メチル基末端の表面と比べて、摩擦係数は大きくなり、表面電位は高くなることが明らかとなった。また、SAM が完全に分解し、表面が酸化シリコンで覆われた状態では、メチル基末端の表面と比べて、摩擦係数は大きくなり、表面電位は低くなることが明らかとなった。さらに、フォトマスクを用いたパターニングでは、試料とフォトマスクの間の空間の影響で、マスクパターンの露光領域と非露光領域の間に、わずかに VUV が照射される部分が存在する可能性が示唆された。

そこで、摩擦や電位の時間変化をより詳細に調べるため、また試料とフォトマスクの間の空間の影響をなくすために、新しく実験を行った。実験方法はパターニングのための VUV 照射の条件のみ実験方法 1 と異なり、他は同様である。

5.4.1 VUV 照射

VUV 照射に用いた装置は 2.1.1 でシリコン基板を水素終端化する前に、洗浄のために用いたものと同じである。装置の模式図は図 2-10 に、出射スペクトルは図 2-11 に示されている。本実験では SAM 被覆試料とフォトマスクを密着固定するために図 5-12 に示すような特製の治具を用いた。ネジの締め付け時に正確な水平を出すことは難しい。そのためにシリコーンゴムをバネの上の台座の上に配置し、これにより試料と台座の間の歪みを解消する。VUV の照射はこの図の上部から行うため、フォトマスクと試料が平行に配置されれば、これらと台座自体が厳密に水平でなくても問題はない。

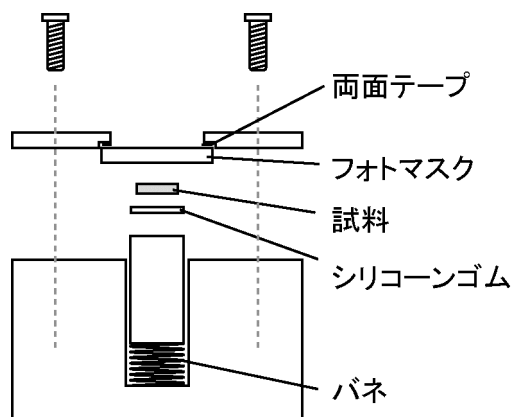


図 5-12 試料とフォトマスクを密着固定するための治具

フォトマスクは実験方法 1 で説明したものとほぼ同じで、厚さ 2 mm、大きさは 20 mm 四方の石英ガラスにクロムスパッタによりパターンが切られている。ただしパターンはこの石英ガラスのほぼ全域にわたって切られている。パターンには 4 つの領域があり、本実験で用いたパターン領域では直径 10 μm の円形のパターンが正方格子型に 50 μm の繰り返し単位で切られている。なお、光照射時の露光領域はこの円形内部となる。VUV 照射時には、図 5-12 に示した治具を VUV 露光装置のランプの窓部分に密着させた。本実験での VUV 照射の実験概観図を図 5-13 に示す。

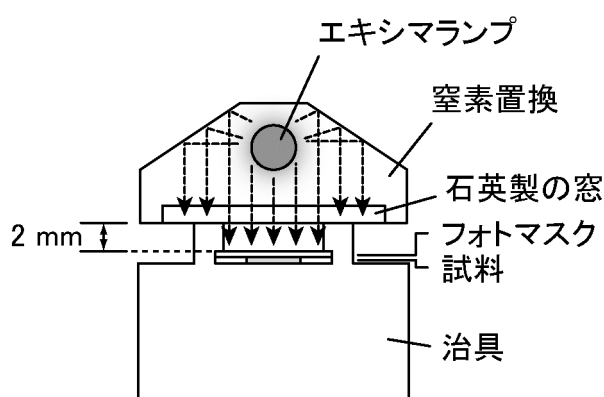


図 5-13 VUV 照射の実験概観図(実験 2)

VUV 照射の際には石英ガラスの重しと VUV ランプの間の距離は 2 mm になる。これは図 5-12 に示した治具のフォトマスクの上の隙間の部分に対応する。フォトマスクの厚さが 2 mm であるので、VUV はこの 2 mm の透過により強度は 88% となる。すなわち、試料表面での VUV 強度は 8.0 mW cm^{-2} である。VUV 照射時間は 50 秒, 100 秒, 200 秒, 500 秒とした。VUV 照射後は洗浄等の後処理を行わずにそのまま次項で説明する試料評価を行った。試料評価には 5.2.3 で説明した方法のうち、AFM を用いた摩擦像観察、KFM を用いた表面電位像観察を行った。

5.6 実験結果 2

VUV 照射時間を 50 秒, 100 秒, 200 秒, 500 秒として得られた(a)AFM モードで測定した摩擦像、および(b,c)KFM モードで測定した電位像を図 5-14～図 5-17 に示す。丸形の内部が露光領域であり、その外側が非露光領域である。ここでも実験 1 の結果と同じ傾向が得られた。すなわち、SAM が完全に分解される前の極性官能基で表面が覆われ

た状態では、メチル基末端の表面と比べて、摩擦係数は大きくなり、表面電位は高くなった。また、SAM が完全に分解し、表面が酸化シリコンで覆われた状態では、メチル基末端の表面と比べて、摩擦係数は大きくなり、表面電位は低くなった。ただし、SAM と試料との間に隙間が存在することが原因で生じたと考えられた境界部分は、この実験からは確認されなかった。実験 1 では境界部分は $2\text{ }\mu\text{m}$ の幅をもっていた。しかし図 5-14～5-16 の電位像では同程度の大きさの幅の境界部分に表面電位の急激な変化は見られない。実験前に予想したとおり、実験 1 では試料との間に隙間が存在し、そのために露光領域と非露光領域の境界部分で、VUV 照射量がやや少ない部分が生じたと考えられる。実験 1 とこの実験 2 の試料表面での VUV の強度を比較すると、実験 2 の方が単位時間あたりの強度は 1.9 倍である。したがって、照射された総光子量を比較すれば、実験 1 で SAM がほぼ完全に分解していた照射時間 500 秒は、実験 2 では約 260 秒に対応する。実験 2 において、この分解時間 260 秒よりも短い 200 秒の VUV 照射でも、表面電位が低くなっている。これは、表面に極性官能基と酸化シリコンの両方が存在し、極性官能基の存在により電位が高くなる効果よりも、酸化シリコンの存在により表面電位が低くなる効果の方が大きいからであると考えられる。

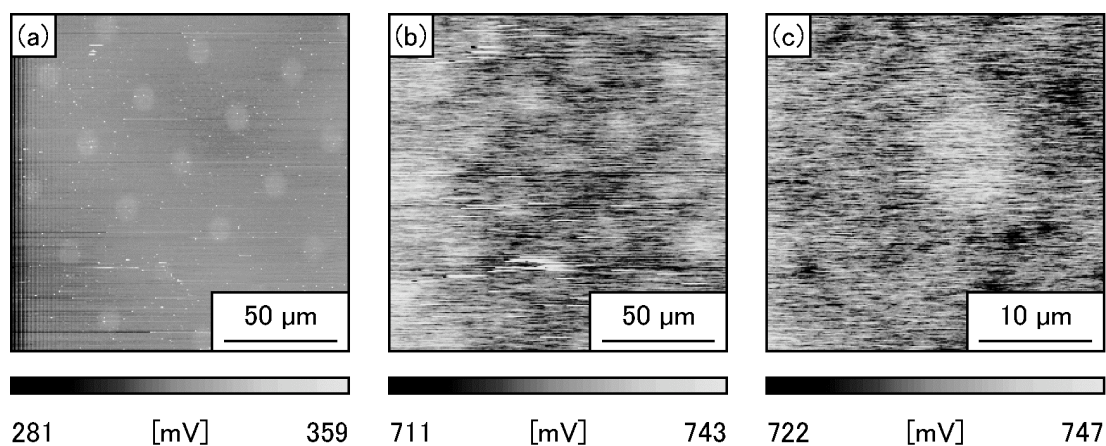


図 5-14 VUV 照射を 50 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b,c)KFM モードで測定した電位像.

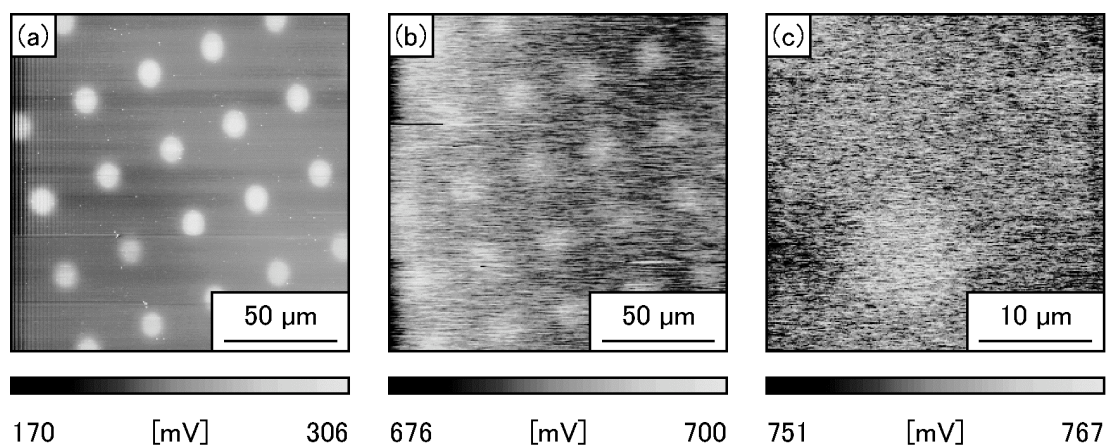


図 5-15 VUV 照射を 100 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b,c)KFM モードで測定した電位像.

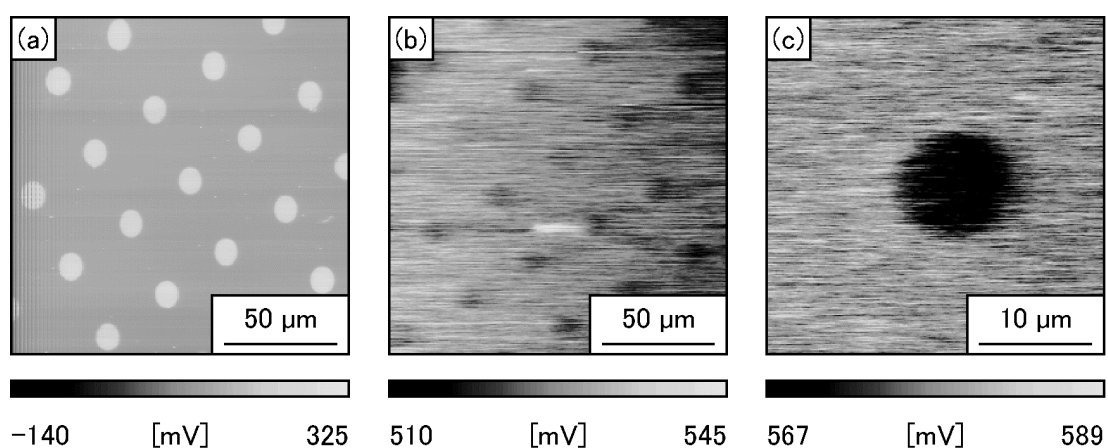


図 5-16 VUV 照射を 200 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b,c)KFM モードで測定した電位像.

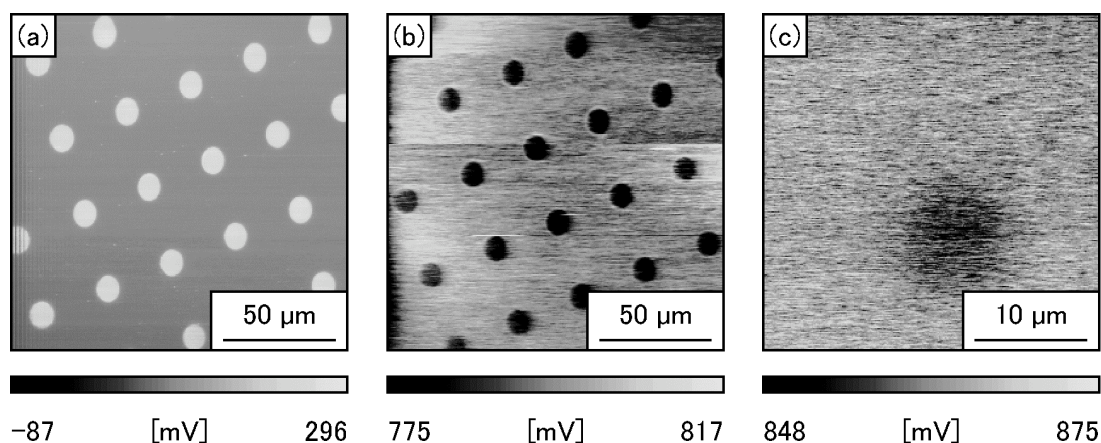


図 5-17 VUV 照射を 500 秒行った直接結合型 SAM 被覆試料の
(a)AFM モードで測定した摩擦像, (b,c)KFM モードで測定した電位像.

5.7 考察

本実験の結果, 特に表面電位に関して以下のことが明らかとなった. すなわち, 表面電位は極性官能基終端, メチル基終端, 酸化シリコン表面, の順番で高い. この理由について詳しく検討するために, まずは KFM 測定では何か検出されているのかを再度整理する. 5.2.3 項でも記したように, KFM 測定時に, カンチレバーと試料表面が接近した時にそれらの仕事関数に差があれば, その間に静電気力が発生する. 仕事関数とは真空順位とフェルミエネルギーのエネルギー差のことである. いま, カンチレバーと試料表面の全域にわたって電荷分布がないとすると, 仕事関数の差, すなわちフェルミエネルギーが異なれば, フェルミエネルギーの低い方に電子が流れ, その結果その電気の偏りによって電場が生じ, 真空順位に分布が生じる. これにより, フェルミエネルギーが全体で一定になる. この時, この電気の偏りによって, カンチレバーのプロブの先端と試料表面との間に静電気力が発生する. KFM 測定時にはこの静電気力が 0 となるように外部から電圧を印可する. 仕事関数の差の分だけ, つまり最初のフェルミエネルギーの差の分だけ外部電圧を印可すると, フェルミエネルギーの位置がカンチレバーのプロブの先端と試料表面で一致し, 電荷の偏りが起こらない. したがって, 静電気力は発生しない. なお, この時, 印可した電圧の値から得られる像が電位像であるから, 試料表面の各点とカンチレバーの先端の仕事関数の差が像となって現れる[12]. なお, 本実験ではカンチレバー側を基準として, サンプル側にかけた電圧を検出している.

本実験では表面に極性をもった分子が集積しており, その分子はダイポールを持っていると考えられる. そのような場合には, 試料中ではフェルミレベルが一定であり, かつ表面付近では電荷の偏りによって真空準位が変化していると考えられる. 試料の最表面のフェルミエネルギーと真空準位の差を表面での仕事関数と呼ぶとすると, KFM 測

定時の電圧印可の大きさは、表面での仕事関数と AFM プローブ先端の仕事関数の差になると考えられる。

表面に極性をもった分子からなる SAM が存在する場合は分子を 1 つずつをそれぞれダイポールと仮定し、外部から印可する電圧を、仕事関数の差に加えて

$$V_d = \frac{\mu}{A\epsilon_{SAM}\epsilon_0}$$

という項で補正する[1]。ここで、 μ は分子の双極子モーメントの基板に対して垂直な成分、 A は分子の専有面積、 ϵ_{SAM} は SAM の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。すなわち、外部から印可する電圧は仕事関数の差とこの補正項の和で表され、

$$V = \frac{\phi_{sample} - \phi_{tip}}{e} + \frac{\mu}{A\epsilon_{SAM}\epsilon_0}$$

となる。ここで、 ϕ_{sample} は試料の仕事関数、 ϕ_{tip} はカンチレバーの仕事関数を表す。本実験の場合では、メチル基終端の状態と、極性官能基終端の状態では、分子の専有面積 A および SAM の比誘電率 ϵ_{SAM} は同じであると考えられる。金チオール系での SAM の表面電位の研究の結果、メチル基末端の SAM 中で、分子のダイポールの向きは表面向きであると言われている[15]。また、カルボン酸終端の SAM では分子のダイポールの向きは基板向きであると言われているので、今回の極性官能基終端の SAM の場合でも分子のダイポールの向きは基板向きであると考えられる[8]。しかし、これは今回の実験結果である、極性官能基終端の SAMの方が、表面電位が高いという事実と反する。

そこで、更なる補正項を考える。SAM 構成分子が極性を持っており、上記では分子内の電荷分布のみを考えていた。しかしこの極性が原因で基板のシリコンの表面でも電荷の分布が起こり、シリコン表面でバンドが曲がる可能性がある。この補正項を V_{bend} と表示すると、

$$V = \frac{\phi_{sample} - \phi_{tip}}{e} + \frac{\mu}{A\epsilon_{SAM}\epsilon_0} + V_{bend}$$

と表される。ここでは Si 内部に空間電荷層を考えるため、 V_{bendi} は Si-C 結合中の電荷の偏りも含んでいると考えられる。これらを図示すると図 5-18 のようになる。なお、酸化シリコン中には電荷の偏りが無いとし、酸化シリコン表面の場合に対応した KFM で実測される電位は、それぞれのバルクの仕事関数の差である、

$$V = \frac{\phi_{sample} - \phi_{tip}}{e}$$

で表されるとした。また図中で真空準位は E_{vac} と表し、メチル基末端の SAM を SAM1、極性官能基末端の状態の SAM を SAM2 と表した。

しかしこのダイヤグラムにおいて、シリコン内部に発生する電位差 V_{Si} が、この原因である分子内の電荷の偏りによる電位差 V_d を、本当に上回るかどうかという疑問が残

されており、本実験ではこれを明らかにすることは出来なかった。ただし、KFM を用いた基板表面の分子の研究は進んでいるものの、KFM によって得られる電位差については未だ議論が続いており、単純に表面での仕事関数の差と解釈できない場合も確認されている[16]。例えばシリコンの p-n ジャンクションを KFM で観察しても、理論的に推察されるものとは逆の電位差をもった像が観察されている[17]。

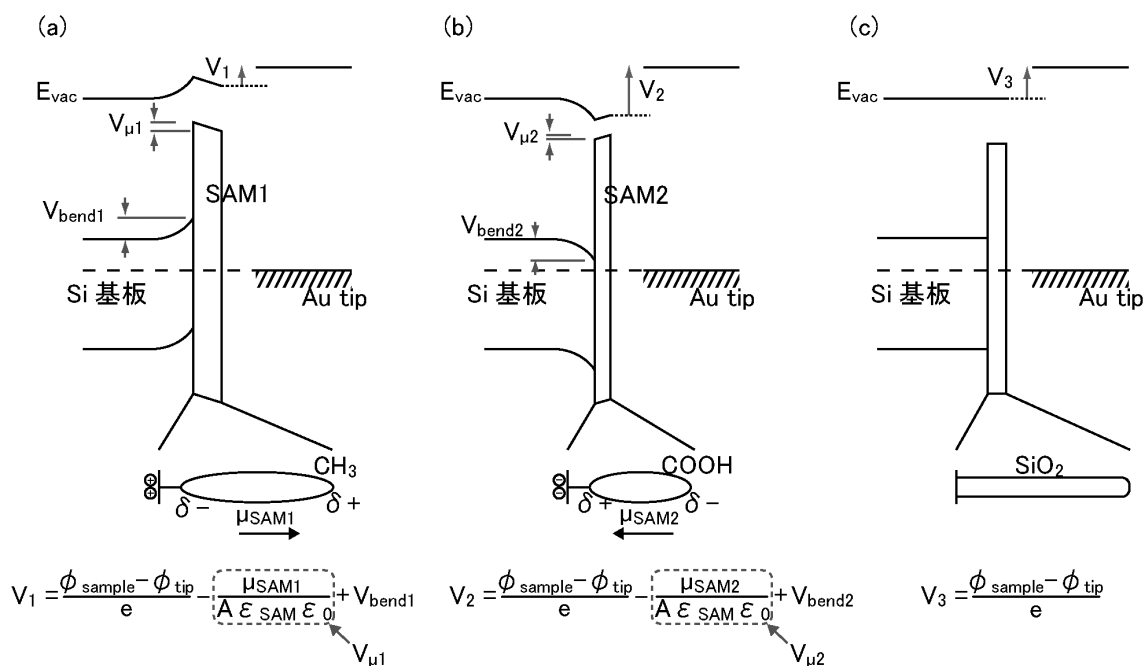


図 5-18 試料表面とカンチレバーのエネルギーダイヤグラム。試料の状態はそれぞれ (a)VUV 照射前の状態, (b)VUV を照射して表面に極性官能基がある状態, および(c)VUV を照射して表面に分子が無くなった状態, である。

5.8 まとめ

本実験では、シリコン表面に 1-アルケン分子を接合した直接接合型 SAM に対して、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet, VUV) 光を照射し、その化学変化を詳細に調べた。その結果、酸素環境下での VUV 照射によって、SAM はその最表面のメチル基から内部へと徐々に分解し、同時に基板のシリコン表面に酸化膜が形成され、最終的には 1-アルケン SAM が完全に分解除去されることを明らかにした。

次に SAM が完全に分解除去される前の中間状態について、X 線光電子分光法とケルビンプローブフォース顕微鏡によって評価した。

また、VUV 照射により最表面に形成される官能基の種類と、表面電位変化の関係を、バンドダイヤグラムによって説明した。

参考文献

- [1] (a) Sugimura, H In *Self-Assembled Monolayer on Silicon. Nanocrystalline Materials, Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications*: Tjong, S.C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2006; Chapter 3. (b) 杉村博之 自己集積化分子膜; 12.4 版; (<http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>).
- [2] Linford, M.R.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145 - 3155.
- [3] Saito, N.; Youda, S.; Hayashi, K.; Sugimura, H.; Takai, O. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1194 - 1195.
- [4] Takakusagi, S.; Uosaki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 8961 - 8966.
- [5] Sugimura, H.; Hanji, T.; Takai, O.; Masuda, T.; Misawa, H. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 103 - 107.
- [6] Sugimura, H.; Hayashia, K.; Saitoa, N.; Nakagirib, N.; Takaia, O. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *188*, 403 - 410.
- [7] Sugimura, H.; Lee, K.-H.; Sano, H.; Toyokawa, R. *Colloids Surf. A* **2006**, *284-285*, 561-566.
- [8] Saito, N.; Kadoya, Y.; Hayashi, K.; Sugimura, H.; Takai, O. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 2534 - 2537.
- [9] Sugimura, H.; Sano, H.; Lee, K.-H.; Murase, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 5456-5460.
- [10] Dressick, W.J.; Calvert, J.M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 5829 - 5839.
- [11] Kim, Y.-J.; Lee, K.-H.; Sano, H.; Han, J.; Ichii, T.; Murase, K.; Sugimura, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 307 - 312.
- [12] 森田 清三 走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測; 丸善株式会社: 東京, 2000.
- [13] Watanabe, K.; Inn, E.C.Y.; Zelikoff, M. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1026.
- [14] Ye, T.; McArthur, E.A.; Borguet, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9927 - 9938.
- [15] Lü, J.; Delamarche, E.; Eng, L.; Bennewitz, R.; Meyer, E.; Güntherodt, H.-J. *Langmuir* **1999**, *15*, 8184 - 8188.
- [16] Palermo, V.; Palma, M.; Samorì, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 145 - 164.
- [17] Kikukawa, A.; Hosaka, S.; Imura, R. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3510 - 3512.

第 6 章 Si-C SAM と Si-O-C SAM の化学的耐久性

6.1 緒言

第 1 章で述べたように，酸化膜を介さずにシリコン表面に直接 SAM を形成する方法は，Linford らによって 1990 年代前半に初めて報告された[1]．原料分子は当初はアルケン分子だけが報告されていたが，後になってアルコール分子[2]やアルデヒド分子[3]も反応し SAM を形成することが報告された．本実験ではアルケン分子と水素終端化シリコン基板との反応により形成される SAM をアルケン SAM，同様にアルコール分子の場合をアルコール SAM，アルデヒド分子の場合をアルデヒド SAM と便宜的に呼ぶことにする．

アルケン SAM の形成機構はこれまでの章で説明してきた通りであるが，図 6-1 に現在最も受け入れられている反応機構を示す．まず，基板を励起して，水素終端化シリコンあるいはハロゲン終端化シリコン表面から，水素原子もしくはハロゲン原子を引き抜くことによってシリコンラジカルを生成させる．ラジカルを生成させるためには，反応開始剤の投入[1]，加熱[4,5]，光照射[3]等の手法が用いられる．このシリコンラジカルと有機分子が反応してシリコンと有機分子が共有結合で連結される．その際に，有機分子に生成されるラジカルが近隣の Si-H 基から水素を引き抜く事で，再びシリコンラジカルが生成し，反応は連鎖的に進む(第 2 章参照)．

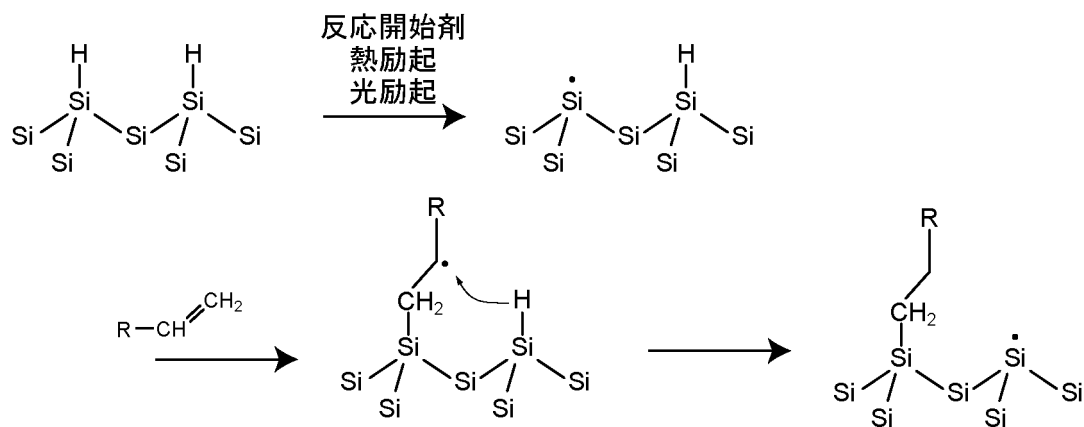


図 6-1 現在最も受け入れられているアルケン SAM の形成機構[1]

アルコール SAM では，原料分子は Si-O-C 結合を通してシリコン基板に直接接合する．しかし，アルコール分子は飽和有機分子であり，シリコンラジカルと直接反応することは考えにくい．現在一般的に考えられている反応機構[6,7,8]は図 6-2 に示すようにアル

アルコール酸素原子の求核反応によって水素末端化シリコンとアルコール分子が結合するというものである。この反応では、まずアルコール分子のヒドロキシル基に存在する酸素原子の孤立電子対が求核反応によってシリコンの伝導バンドと相互作用することによって Si 原子と反応する。その後 H₂ が脱離することで Si-O-C 結合を通してアルコール分子とシリコン基板が接合する。この一連の過程が繰り返し起こることでアルコール SAM が形成される。この反応機構は多孔質シリコン表面でのアルコール分子による Si-Si 結合の解離について提唱されている反応機構[9]と対照的なものである。

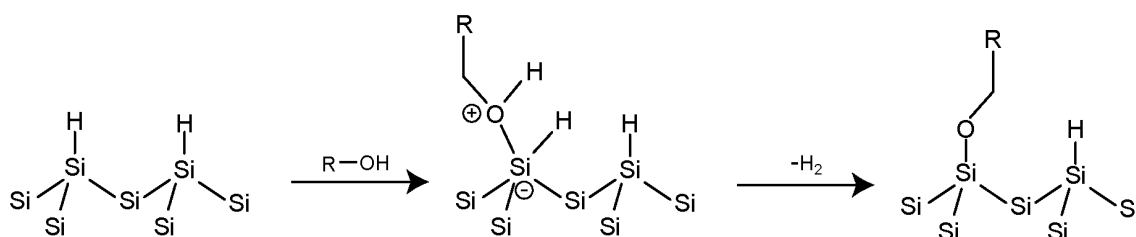


図 6-2 アルコール SAM の形成機構[7]

アルデヒド SAM では、アルコール SAM と同様に原料分子は最終的に Si-O-C 結合を介して基板と接合する。アルコール分子と大きく異なる点としてアルデヒド分子は不飽和結合をもつ有機分子であるということが挙げられる。したがって、反応機構はアルケン SAM と同様にシリコンラジカルを経由するものとアルコール SAM と同様に酸素原子の求核反応によるものの 2 つが考えられる[6,7,8]。反応機構を図 6-3 に示す。まず、前者の反応機構つまりシリコンラジカルによる反応では、表面のシリコンラジカルがアルデヒド基の 2 重結合部分と反応することで分子が基板に接合する。その際に、有機分子に発生するラジカルが近隣の Si-H 基から水素を引き抜く事で、再びシリコンラジカルが発生し、連鎖的に反応が進む。後者の反応機構では、アルデヒド基の酸素原子による求核反応で Si 原子と反応し、アルコールと同様に Si-O-C 結合を通して基板に接合する。

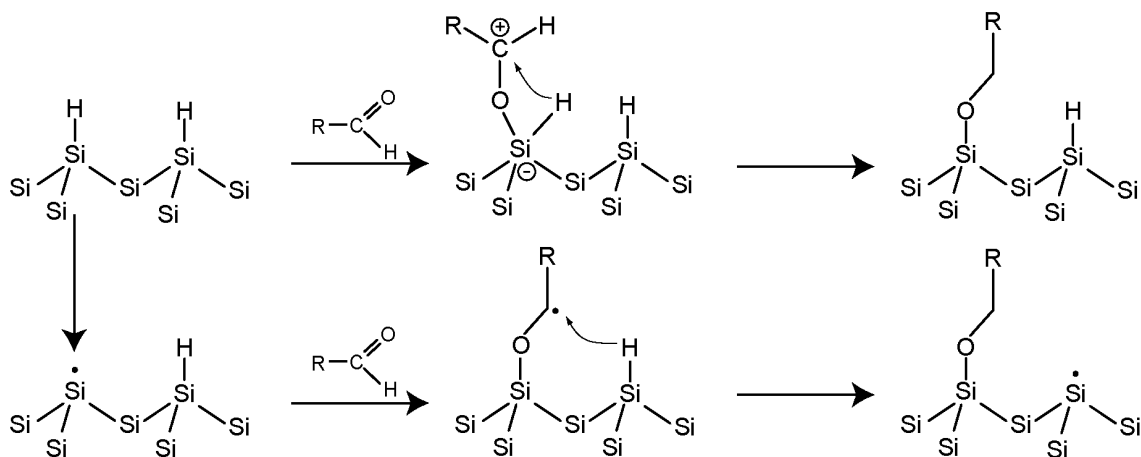


図 6-2 アルデヒド SAM の形成機構[7]

アルケン SAM とアルコール SAM およびアルデヒド SAM の最も大きな差は基板との結合部分がアルケン SAM では Si-C 結合であるのに対し、アルコール SAM およびアルデヒド SAM では Si-O-C 結合である点である。この差は SAM の分子密度にも影響すると考えられている。Si(111)面におけるシミュレーション計算によると直鎖分子が密に集合しているとき、水素終端化シリコン上の H 原子が有機分子に置換されている割合は Si-C 結合で接合しているアルケン SAM で 50%程度、Si-O-C 結合で接合しているアルコール SAM およびアルデヒド SAM では 66%程度であると言われている[10,11]。このような違いは、Si-C-C 結合と Si-O-C 結合の、安定な結合角の大きさの違いや、Si-C-C 結合の真ん中の C 原子はさらに 2 つの水素原子と結合しているが、Si-O-C 結合の真ん中の O 原子にはそのような他の原子が隣にいないとい、立体障害の大きさの違いが、原因となっていると考えられている。

SAM で表面を被覆するメリットとして、表面への機能性の付加が挙げられる。この例えば、アミノ基等の化学反応性のある官能基で表面を被覆することで、DNA やタンパク質などをさらにその上に接合し、表面の機能性を高めることが可能である[12,13]。このような生体分子を直接シリコン表面に固定化する技術は、バイオセンサーなどへの応用が期待されている。また、フェロセニル基などの電気化学的に活性な官能基をもつ分子を原料分子として用いることによって、SAM に電荷保持機能を持たせることができる[14-18]。ただし、ここで電気化学的に活性とは、電荷を保持したり、放出したりする動作を繰り返すことができることを指す。この機能を活かしたメモリデバイスなどへの応用が期待されている。

こういった種々のデバイスを実用レベルで作製する際には、回路を形成するためのパターンニングが不可欠である。その過程は、フッ化水素酸(HF)などの薬液による化学エッチングを含むケースが多い。また、酸や塩基を用いた縮合反応や加水分解反応によって

表面の官能基に機能性を持たせるケースも報告されている[19]. したがって、シリコン直接結合型 SAM をデバイスとして利用する際、SAM の HF や酸、塩基に対する化学的耐久性が非常に重要である.

アルケン SAM は共有結合を通して基板と接合しているため強い化学的耐久性を持つと言われており、過去に Si (111)基板上に形成したアルケン SAM の HF や酸、塩基や種々の溶媒に対する化学的耐久性が報告されている[4,20]. ここでは、アルケン SAM は加熱したクロロフォルムや超純水、酸である硫酸や弱い塩基であるアンモニアなどに対して有機シラン系 SAM と同程度の比較的高い耐久性を持ち、HF に対しては有機シラン系 SAM より高い耐久性を持つことが報告されている. しかし、強い塩基である水酸化カリウムに対しては耐久性が低いことも同様に報告されている.

アルコール SAM およびアルデヒド SAM もアルケン SAM と同様に共有結合を介して基板と接合している. しかし、Si-C 結合と比較して Si-O-C 結合は反応性が高いと考えられ、したがって、化学的耐久性はアルケン SAM と比較して弱いと考えられる. 実際には、アルコール SAM およびアルデヒド SAM の酸や HF に対する耐久性が報告されており、酸である HCl に対しては高い耐久性を持つが、HF に対しては耐久性が低いことが報告されている[6]. また、化学的耐久性はアルコール SAM よりアルデヒド SAM の方が高いことが報告されており[6], その原因はアルコール SAM とアルデヒド SAM の基板との反応性や反応機構の違いにより、アルコール SAM と比較してアルデヒド SAM はより密にパッキングされているためであると考えられている.

前述のようにシリコン直接結合型 SAM の化学的耐久性はいくつか報告例がある. しかし、HF や塩基などに浸漬した際これらの SAM に生じる変化を詳しく観察した例は無く、その過程は未だ解明されていない. そこで本実験では、水素終端化したシリコン基板上に直接結合によって接合したアルケン SAM, アルコキシ SAM およびアルデヒド SAM の化学的耐久性を調べると同時に、それらの SAM に生じる経時変化を調べることを目的とした. SAM の形成手法としては熱励起法を用いた. アルケン SAM の原料分子として 1-hexadecene ($C_{14}H_{29}-CH=CH_2$, HD)を、アルコール SAM の原料分子として 1-hexadecanol ($C_{16}H_{33}-OH$, HDO)および 1-dodecanol ($C_{12}H_{25}-OH$, DDO)を、アルデヒド SAM の原料分子として *n*-dodecanal (laurinaldehyde, $C_{11}H_{23}-CHO$, DDA)を用いた. 以下、HD から得られた SAM を HD SAM, HDO から得られた SAM を HDO SAM, DDO から得られた SAM を DDO SAM, DDA から得られた SAM を DDA SAM と呼ぶ.

6.2 実験方法

6.2.1 SAM 形成

用いたシリコンウェーハは第2章と同じである(2.2.1 参照). 基板の洗浄, 水素終端化処理の方法も, 第2章と同じである(2.2.2 参照).

SAM 形成は熱励起法を用いた(2.2.3.1 参照). 図 2-12 のような装置を用いて製膜を行った. ただし, 用いた試薬はアルケン SAM の原料分子として 1-hexadecene ($C_{14}H_{29}-CH=CH_2$, HD, 東京化成, 純度 >90%, 分子量 224.43, 融点 3~7 °C)を, アルコール SAM の原料分子として 1-hexadecanol ($C_{16}H_{33}-OH$, HDO, Aldrich, 純度 99%, 分子量 242.45, 融点 48~50 °C)および 1-dodecanol ($C_{12}H_{25}-OH$, DDO, 東京化成, 純度 >99%, 分子量 186.33, 融点 23 °C)を, アルデヒド SAM の原料分子として *n*-dodecanal (laurinaldehyde, $C_{11}H_{23}-CHO$, DDA, laurinaldehyde, Fluka, 純度 $\geq 95\%$, 分子量 184.32, 融点 12 °C)であり, これらを希釈せずに用いた. HDO および DDO は室温で固体であるため加熱し, 液体にした後用いた. 水素終端化基板を試薬に浸漬する前に, 試薬中の溶存酸素を除去するためにこれらの溶液に 30 分間の窒素ガスバブリングを行った. この後, 容器のふたを一時的に開け, 水素終端化基板を溶液に浸漬し, 蓋を閉めてさらに 10 分間バブリングを行った後, 加熱を開始した. 製膜温度は HD では 180 °C, HDO, DDO および DDA では 150°Cとし, この温度で安定してから 2 時間または 16 時間保持した. 保持中には製膜温度が 2°C以上ずれないようにした. 加熱を開始してから温度が安定するまでには 15~20 分程度要した. 製膜終了後基板を取り出し, HD および DDA ではヘキサンを用いて 5 分間超音波洗浄した後, エタノール, 超純水を用いてこの順に 10 分間ずつ超音波洗浄した. HDO および DDO では, 熱湯で湯煎して昇温したメシチレンでリンスした後, 同様に昇温したメシチレンを用いて 5 分間超音波洗浄し, さらにエタノールおよび超純水を用いてこの順に 10 分間ずつ超音波洗浄した. その後, ジェットブローで乾燥させた. 緒言で述べたように, HD から得られた SAM を HD SAM, HDO から得られた SAM を HDO SAM, DDO から得られた SAM を DDO SAM, DDA から得られた SAM を DDA SAM と呼ぶ. 各原料分子とそれらから得られる SAM の構造を図 6-4 に示す.

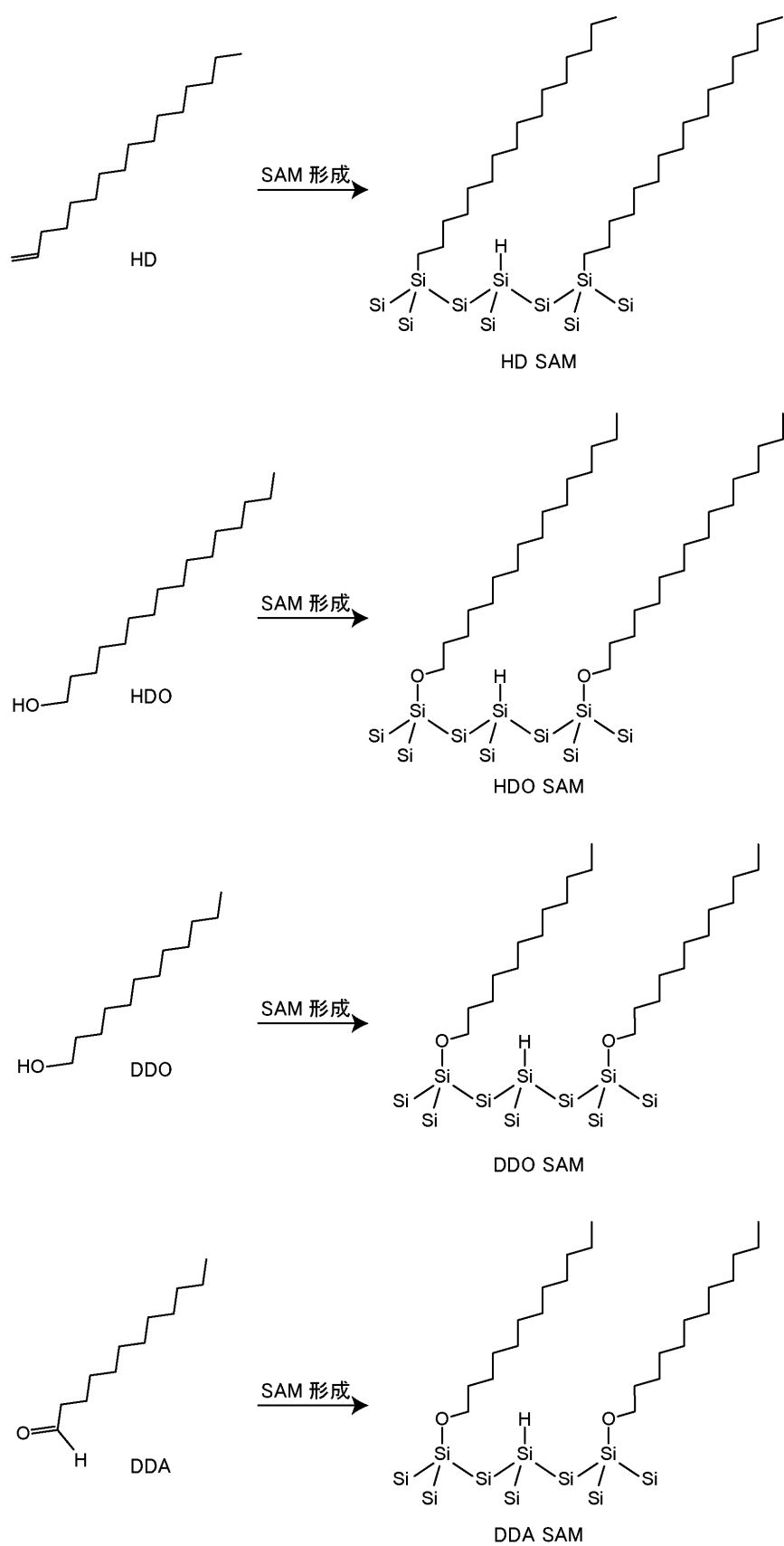


図 6-4 HD, HDO, DDO, DDA とそれらを原料分子として形成された SAM

6.2.2 化学的耐久性試験

本実験では以上のようにして得られた試料に対して、化学的耐久性試験を行った。その実験方法を以下に記す。得られた試料を 5% の HF 水溶液または濃度 300 mM に調整した Na_2CO_3 溶液 (溶媒: メタノール/超純水 = 2/5) (pH = 11.8) 中に浸漬した。浸漬時間は 1, 10, 30, 60 min とした。浸漬後基板を取り出し、HF 水溶液に浸漬した際は浸漬後に、2 つの異なったビーカーの超純水で 1 回ずつリンスした後エタノール、超純水を用いてこの順に 5 分間ずつ超音波洗浄した。 Na_2CO_3 溶液に浸漬した際は基板を取り出した後、エタノール、超純水を用いてこの順に 5 分間ずつ超音波洗浄した。その後、ジェットブローで乾燥させ、試料の評価を行った。

6.2.3 試料評価

次に、化学的耐久性試験を行う前の SAM 試料、および化学的耐久性試験を行った後の SAM 試料の評価方法を説明する。本実験では試料の評価の方法として、水滴接触角測定、XPS 測定、エリプソメトリー測定、AFM 測定、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) [21,22], X 線反射率法 (grazing incidence X-ray reflectivity, GIXR) [23] を行った。ここで、水滴接触角測定、XPS 測定、エリプソメトリー測定に関しては第 2 章で説明した通りの方法を用いた (2.2.4 参照)。AFM 測定では、セイコーインスツルメンツ製 SPI-3800N プローブステーション、同社製 SPA300HV ユニットを用いた。スキャナは 20 μm -scanner を用いた。カンチレバーとして同社製 SI-DF20 (背面 Al) (シリコン製, 先端半径 15 nm 以下, バネ定数 15 N/m, 共振周波数 110~150 kHz) または SI-DF20S (シリコン製, 先端半径 2~5 nm, バネ定数 15 N/m, 共振周波数 110~150 kHz) を使用し、DFM (Dynamic force microscopy) モードにて表面観察を行った。FTIR 測定では、株式会社デジラボジャパン製 Excalibur FTS-3000 を用いた。赤外光源はセラミック光源である。試料の測定には単反射 ATR 法または透過法を用いた。ATR 法の測定機器としては Harrick Scientific Products, Inc 製の GATR を用いた。試料に押し付ける結晶にはゲルマニウム結晶を用い、入射角は 65° に設定した。透過法では入射角は 0° として測定を行った。分解能は 4 cm^{-1} , 積算回数は 1024 回とした。装置の制御には本体付属のソフトウェアを用いた。

6.3 実験結果

6.3.1 SAM 形成

6.3.1.1 水滴接触角測定

各々の SAM を水素終端化シリコン基板上に形成した試料の水滴接触角測定結果を表 6-1 に示す。なお、製膜時間はそれぞれ 2 h または 16 h とした。これは化学的耐久性試験において試料とすべき SAM の作製条件を調べるためである。すなわち、十分に密な SAM を形成するために、2 h の製膜時間で十分なのか、16 h の製膜時間が必要なのかを決定するためである。HD SAM に関しては温度 180 °C、製膜時間 2 h の条件で十分密な SAM が形成されることが既に判明しているため、製膜時間 2 h の試料のみ作製した。メチル基で密に終端化している表面では一般に水滴接触角は 108~110°程度になる [13,15,19]。また、SAM の分子密度が低くなり表面のメチル基密度が低くなると、接触角が下がることが知られている。本実験において HD SAM の接触角は 109°であり、十分に密な SAM が形成していると考えられる。HDO SAM においても、製膜時間 16 h の試料の接触角は 109°であり、構成分子が密に集積した SAM になっていると考えられるが、2 h 製膜した試料の接触角は 104°とやや小さな値となり、分子の集積密度が低いことを示している。したがって、密な HDO SAM の形成には製膜時間 2 h では不十分であり、16 h で十分であることがわかった。同様に DDO SAM では、製膜時間 2 h および 16 h の試料の接触角はそれぞれ 105°および 110°であった。したがって HDO SAM と同様密な DDO SAM の形成には製膜時間 2 h では不十分であり、16 h では十分であることが分かった。一方、DDA SAM では製膜時間 2 h および 16 h の試料ともに接触角は 110°であり、製膜時間 2 h で十分密な SAM が形成されたことがわかる。

表 6-1 製膜時間 2 h および 16 h のそれぞれの SAM の水滴接触角

試料	製膜時間 2 h	製膜時間 16 h
HD SAM	109°	—
HDO SAM	104°	109°
DDO SAM	105°	110°
DDA SAM	110°	110°

6.3.1.2 XPS 測定

各試料の XPS 測定による定量分析結果を表 6-2 に、また、Si 2p スペクトルを図 6-5 に示す。定量分析結果には水素終端化シリコンに関しての結果についても示している。Si 2p スペクトルにおいて、各試料で結合エネルギー 99.6 eV に大きく現れているピークはバルクの Si に由来する。また、酸化シリコンに由来する結合エネルギー 103.5 eV のピーク[4]は確認されず、製膜中に試料表面が酸化しなかったことを示している。定量分析結果の結果より全ての試料で SAM 形成後に C 量が増加している。これは水素終端化表面に有機分子が吸着したことを示している。また、各試料について製膜時間を変えた結果を比較すると、HDO SAM および DDO SAM では製膜時間 2 h の試料より製膜時間 16 h の試料の方が C 原子の量が多いことがわかる。これは、製膜時間 16 h の試料の方が分子密度が高いという接触角測定の結果と一致している。DDA SAM でも同様に、製膜時間 16 h の試料の方が C 原子の量が多い。これは 3-1-1 項で述べた接触角測定において製膜時間が 2 h の試料と 16 h の試料はほぼ同等であった結果と矛盾する。しかし、製膜時間 16 h の試料では O 量も製膜時間 2 h の試料に比べてかなり増加していることから、洗浄後に何らかの物質がコンタミネーションとして付着したことが C 原子増加の原因であると考えられる。103.5 eV の位置に表面酸化シリコンによるピークが見られないことから、O 量の増加は、表面の酸化が原因ではない。したがって、水滴接触角測定の結果同様、DDA SAM は 2 h の製膜時間で十分に密な膜が得られたと結論できる。

十分密に集積していると考えられる各 SAM を比較すると、HD SAM および HDO SAM と比較して DDO SAM および DDA SAM は C 原子の量が少ない。これは構成分子中の炭素数が HD SAM および HDO SAM では 16 なのに対し、DDO SAM および DDA SAM は 12 であることに起因すると考えられる。また、HD SAM に比べ他の SAM では O 原子の量がわずかに多い。これは HD SAM は Si-C 結合で接合されているため、SAM 構成部位に O 原子を含まないが、他の SAM は Si-O-C 結合で接合されており、SAM 構成部位中に O 原子を含むためと考えられる。同じ Si-O-C 結合で接合されている SAM 同士で比較すると、HDO SAM より DDO SAM と DDA SAM の方が O 原子の量が多い。これは HDO SAM の方が O 原子の層の上に存在するアルキル基の層が大きいため、入射 X 線もしくは光電子が遮蔽されるためと、C 原子の量が少なくなったために相対的に O 量が増えたための 2 つの理由が考えられる。一方、DDO SAM と DDA SAM では約 2 at% 程度 C 量が異なるが、コンタミネーションの影響を考えればこれは有意な差ではない。

表 6-2 各試料の XPS 測定による定量分析結果 [at.%]

試料	製膜時間	C	O	Si
水素終端化シリコン	—	5	2	92
HD SAM	2 h	38	3	58
HDO SAM	2 h	24	4	72
HDO SAM	16 h	39	5	57
DDO SAM	2 h	22	6	72
DDO SAM	16 h	29	6	65
DDA SAM	2 h	31	6	63
DDA SAM	16 h	33	10	57

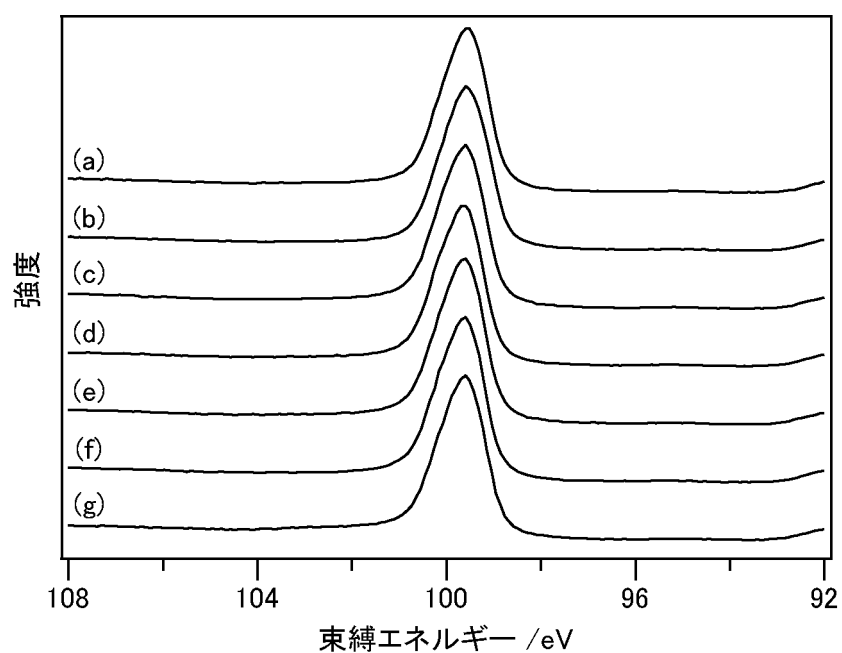


図 6-5 各試料の Si 2p スペクトル.

(a) HD SAM, (b,c) HDO SAM, (d,e) DDO SAM, および (f,g) DDA SAM.

製膜時間は(a,b,d,f) 2 h および(c,e,g) 16 h.

6.3.1.3 エリプソメトリー膜厚測定

本実験のエリプソメトリーによる評価では SAM の屈折率を酸化シリコンの屈折率で代用して解析を行った。したがって、このエリプソメトリーによる評価で得られる膜厚の絶対値を議論することは大きな意味を持たない。しかしながら得られた値の相対的な評価を行うことには意味がある。エリプソメーターによる膜厚測定結果を表 6-3 にまとめる。HD SAM の膜厚は 2.2 nm であった。HDO SAM では製膜時間 2 h と 16 h でそれぞれ 2.2 nm, 2.3 nm となり、両製膜時間で HD SAM とほぼ同様の膜が得られていると考えられる。DDO SAM では製膜時間 2 h の膜厚 1.6 nm よりも製膜時間 16 h の膜厚 1.9 nm の方が有意に大きく、製膜時間 16 h の試料の方が分子吸着密度が高いと考えられる。DDA SAM では製膜時間 2 h および 16 h でそれぞれ膜厚 1.9 nm および 2.1 nm であり、これは有意な差とは言えず、同等程度の分子密度の SAM が得られていると考えられる。

表 6-3 製膜時間 2 h および 16 h のそれぞれの SAM の膜厚膜厚測定結果 [nm]

試料	製膜時間 2 h	製膜時間 16 h
HD SAM	2.3	–
HDO SAM	2.2	2.3
DDO SAM	1.6	1.9
DDA SAM	1.9	2.1

6.3.1.4 AFM 観察

得られた各試料の AFM 表面形状像を図 6-6 に示す。全ての試料において原子レベルで平坦なテラスおよびステップの構造が観察された。表面にわずかに粒状物が確認できるが、これはコンタミネーション由来であると考えられる。テラス幅は 50 nm 程度、ステップ高低差は 0.30 nm 程度であり、2.1.1 項で説明した理論値とほぼ一致する。SAM 製膜試料が、水素終端化シリコン表面とほぼ同じ表面形状であることから、SAM を構成する分子が高い配向性を持って配列していることがわかる(2.3 節参照)。

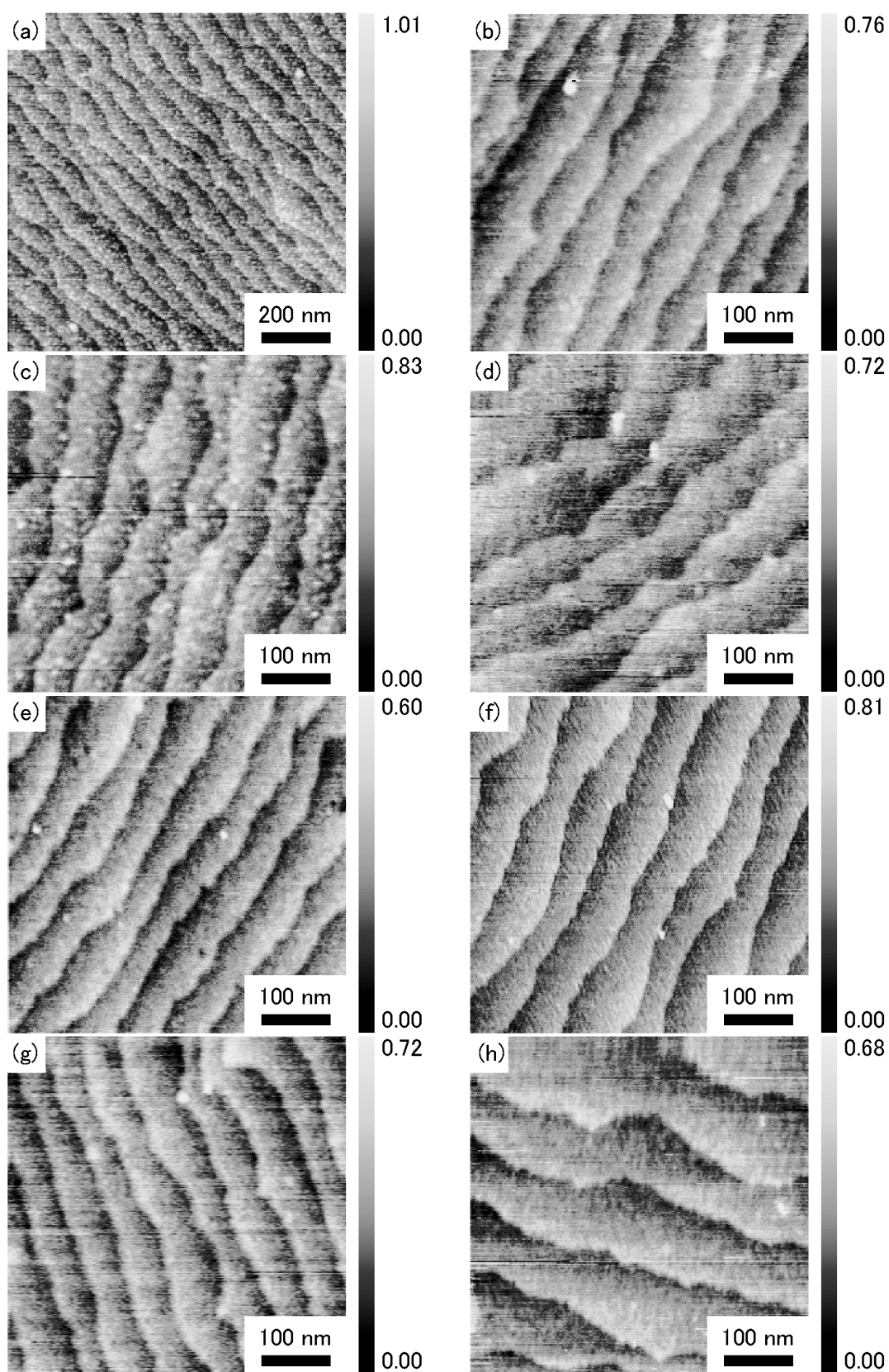


図 6-6 (a)水素終端化シリコン, (b)HD SAM, (c,d)HDO SAM, (e,f)DDO SAM, (g,h)DDA SAM
の AFM 表面形状像. ただし製膜持間は(b,c,e,g)2 h および(d,f,h)16 h.

6.3.1.5 SAM 形成条件の決定

6.3.1.1 項から 6.3.1.4 項までの結果より, HD SAM では製膜時間 2 h で十分に密な SAM が形成されていると考えられる. HDO SAM ではエリプソメーターの結果からは製膜時間 2 h の試料と製膜時間 16 h の試料の間に大きな違いは確認できなかったが, 接触角測定および XPS の結果より 16 h の試料の方がより密に集積した SAM であると考えられる. DDO SAM においては接触角, XPS, およびエリプソメーターの結果全てにおいて製膜時間 16 h の試料の方が製膜時間 2 h の試料より密に集積した SAM であるという結果であった. DDA SAM では, XPS の結果では C 分率は製膜時間 16 h の試料の方が多いという結果であった. しかし, 接触角およびエリプソメーターによる膜厚測定の結果にはほとんど差異が見られなかった. さらに先述のように XPS 結果では O 分率が極端に多く検出された. このことより, 製膜時間 16 h の DDA SAM の表面にはコンタミネーションが付着していることが考えられる. その結果 C 分率も増加したと考えられる. したがって製膜時間 2 h の試料と製膜時間 16 h の試料では, ほぼ同等の膜が得られていると考えられる. また, SAM の構成分子の集積密度によらず, テラスとステップの構造が確認できたのは, Fig. 3-8 に示すように集積密度が低いときは構成分子同士の空間をうめるように分子が傾くためであると考えられる.

以上の結果より, 本研究では HD SAM では製膜時間 2 h, HDO SAM では製膜時間 16 h, DDO SAM では製膜時間 16 h, DDA SAM では製膜時間 2 h を各 SAM を得るための最適条件として採用し, 以降の実験を行った.

6.3.2 FT-IR 測定

ATR 法を用いて測定した FT-IR スペクトルを図 6-7 に示す. 各スペクトルは ATR 法を用いて水素終端化シリコン基板を測定したものと差スペクトルであり, ピークが上向きであることは製膜前の水素終端化シリコンに比べ増加した官能基の存在を示しており, ピークが下向きであることは減少した官能基を表している. 波数 2083 cm^{-1} 付近に全ての試料において見られる下向きのピークは Si-H 結合の伸縮振動 ($\nu\text{Si-H}$) である [24,25]. したがって, 水素終端化シリコンに比べそれぞれの SAM を形成した試料では Si-H 結合が減少していることを示している. 波数 $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは C-H 伸縮振動に由来するものであり, メチレン基およびメチル基が製膜により増加していることを示している. そして, Si-H 結合が減少し, メチレン基やメチル基が増加したことは, SAM 形成過程で Si-H 結合が別の結合すなわち Si-C 結合や Si-O-C 結合へと変わり, 分子が基板に接合されたことを示している. 波数 1468 cm^{-1} 付近および 1380 cm^{-1} 付近に見られる上向きのピークはそれぞれ, メチレン基のはさみ振動 ($\delta_s\text{CH}_2$) およびメチ

ル基の対称変角振動 ($\delta_s\text{CH}_3$)に由来し[26], とともに SAM 形成の結果メチレン基およびメチル基が増加したことを示している. 波数 $1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近は Si-O の伸縮振動が見られる領域であり, この部分にもピークが見られる. このピークに関する詳細は後述する. アルコール分子中のヒドロキシル基の伸縮振動ピークは波数 3300 cm^{-1} 付近に変角振動ピークは波数 1600 cm^{-1} 付近に表れる[7]はずだが, HDO SAM および DDO SAM を形成した試料では確認できない. 同様にアルデヒド分子中のアルデヒド基の C-H 伸縮振動は波数 2820 cm^{-1} 付近に, C=O 伸縮振動は波数 1736 cm^{-1} 付近に表れるはずである[7,26]. このピークは DDA SAM を形成した試料では確認できない. これはアルコール分子中のヒドロキシル基の構造もしくはアルデヒド分子中のアルデヒド基の構造が反応に用いられて失われたことを示唆している. HD SAM を形成した試料では, 波数 $1800\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ の範囲に幅の広いピークが確認される. アルケン分子中の C=C 伸縮振動は通常は波数 1645 cm^{-1} に表れ[26], このピーク位置と一致する. しかし, 波数 3050 cm^{-1} 付近のアルケン C-H 伸縮振動および波数 1000 cm^{-1} 付近のアルケン C-H 面外変角振動など, アルケン分子に特徴的な強い振動吸収[26]が観測されていないことから, このピークは原料分子が残存しているため表れたものとは考えがたい. 波長 3400 cm^{-1} 付近に水の対称伸縮振動と考えられる振動吸収がブロードに表れていることから考え, 波数 $1800\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ の範囲に幅の広いピークは基板表面にわずかに吸着した水分子の変角振動 (波数 1640 cm^{-1})に基づいていると考えられる[21].

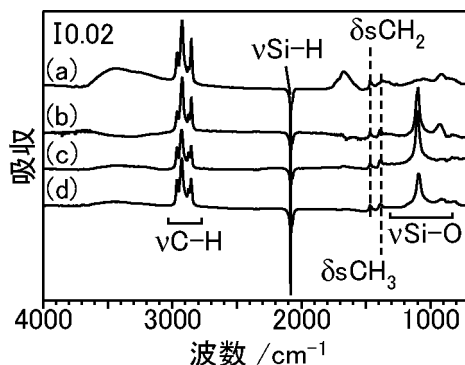


図 6-7 (a)HD SAM, (b)HDO SAM, (c)DDO SAM, および (d)DDA SAM の ATR FT-IR スペクトル. バックグラウンドは基板がない状態での測定結果.

HD SAM を形成した試料を測定したスペクトルの波数 2080 cm^{-1} 付近の領域の拡大を図 6-8 に示す. バックグラウンドは基板がない状態での測定結果である. ややブロードではあるが Si-H 伸縮振動に由来するピークが確認された. 先述のようにアルケン SAM の置換率は 50%程度と言われている[10,11]. 反応せずに残っている Si-H 結合が存在す

ることが本実験でも実際に確認できた。

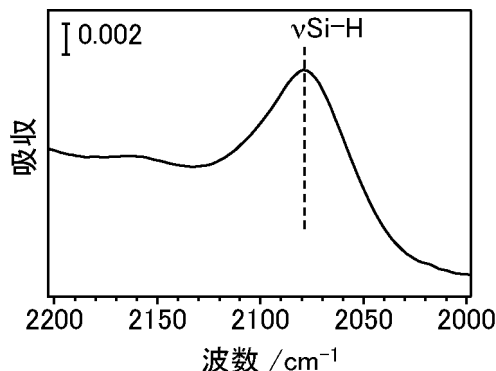


図 6-8 HD SAM の ATR FT-IR スペクトル. バックグラウンドは酸化シリコン基板

先述のように波数 $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は C-H 伸縮振動に由来する. この領域の詳細なスペクトルを図 6-9 に, 各ピーク波数を表 6-4 にまとめる. この領域には 4 つのピークが見られ, 高波数側から順に, メチル基逆対称伸縮振動 ($\nu_a\text{CH}_3$), メチレン基逆対称伸縮振動 ($\nu_a\text{CH}_2$), メチル基対称伸縮振動 ($\nu_s\text{CH}_3$), およびメチレン基対称伸縮振動 ($\nu_s\text{CH}_2$)である. アルキル鎖が密に集積しており, すべてトランス型の結合状態である際には $\nu_a\text{CH}_2$ が波数 2918 cm^{-1} に表れる[27,28]. この状態からアルキル鎖の集積密度が減少すると, 配向性が悪くなり, アルキル鎖にゴーシュ型の結合が含まれるようになる. そうすると, $\nu_a\text{CH}_2$ のピークは高波数側にシフトし, 液体状態では波数 2925 cm^{-1} 付近にピークが表れることが一般的に知られている[27,28]. 実際に液体状態の 1-hexadecene のスペクトル計測を KBr 法により行ったところ, $\nu_a\text{CH}_2$ のピークは波数 2926 cm^{-1} に見られ, 過去の報告と一致した. 表 6-4 に示されている波数は $2923\sim2928\text{ cm}^{-1}$ であり SAM を構成する分子の配向性が悪いことを示している. しかしこれは, 今回行った ATR 法では, ゲルマニウムの結晶に測定する試料を密着させ, その界面における全反射光を用いて測定していたためである. 測定感度が試料とゲルマニウム結晶の密着の度合いに大きく依存するため, 密着性をあげるために基板をゲルマニウム結晶に押しつけたのだが, このとき基板にかかっている圧力によって SAM を構成する分子の配向性が悪くなったと考えられる. 押しつけ力は試料ごとにほとんど差がない為に, これらのピーク波数を比べることで, 試料の配向性を相対的に知ることが出来る. HD SAM と HDO SAM, DDO SAM と DDA SAM はそれぞれ同程度の配向性を持ち, 前者の方が後者よりも配向性が高いことがわかる.

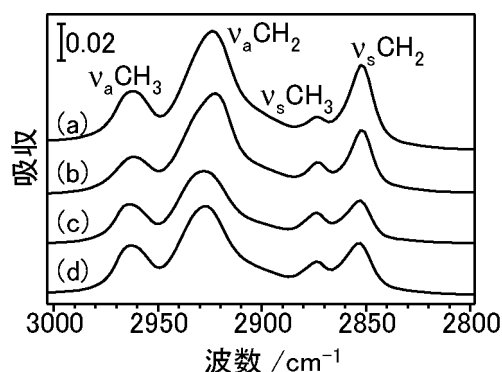


図 6-9 (a)HD SAM, (b)HDO SAM, (c)DDO SAM, および (d)DDA SAM の ATR FT-IR スペクトル. CH 伸縮振動の領域の拡大図.

表 6-4 FT-IR 測定により ATR 法を用いて得られた
各 SAM の CH 伸縮振動のピーク波数 [cm^{-1}]

試料	$\nu_a\text{CH}_3$	$\nu_a\text{CH}_2$	$\nu_s\text{CH}_3$	$\nu_s\text{CH}_2$
HD SAM	2962	2924	2874	2852
HDO SAM	2962	2923	2873	2852
DDO SAM	2964	2928	2874	2853
DDA SAM	2963	2927	2874	2853

先述の接触角による膜厚測定ではかなり密に集積した膜であるという結果を得ていることから、押しつけ力によって配向性が悪くなったと考えられる．押し付けられる前の SAM がどの程度の配向性を持っていたかを知るために、HDO SAM に対して透過法による FT-IR 測定を行った．透過法により得られたスペクトルでは $\nu_a\text{CH}_2$ のピークは波数 2919 cm^{-1} に見られた．これは SAM の構成分子がかなり密に集積しており、アルキル基にゴーシュ型の結合はほとんど含まれていない状態であるといえる．

Si-O 伸縮振動が見られる領域である波数 $1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルを図 6-10 に示す．HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM では波数 $1090\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭いピークが見られる．これは Si-O-C 結合に由来するピークであると考えられる[7,9]．HD SAM を形成した試料にはこのピークは確認されず、両者の基板への結合状態が異なることを示している．Si-O-C 結合は原料のアルコールおよびアルデヒド分子には含まれない結合である．したがって、水素終端化シリコン基板とヒドロキシル基またはアルデヒド基が反応し、Si-O-C 結合を介して SAM の構成分子が基板に接合していることが確認された．

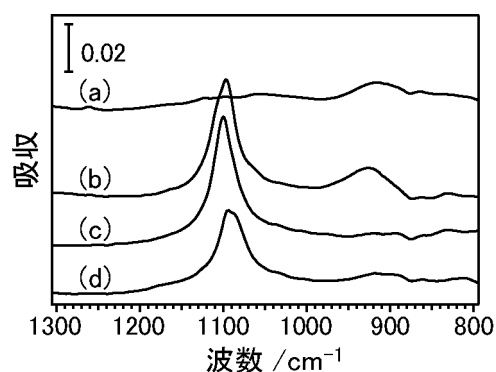


図 6-10 (a)HD SAM, (b)HDO SAM, (c)DDO SAM, および (d)DDA SAM の ATR FT-IR スペクトル. Si-O 伸縮振動の領域の拡大図.

6.3.3 GIXR 測定

GIXR 測定の結果得られた反射率スペクトルを図 6-11 に示す. ここでは縦軸に X 線の反射率 (対数値), 横軸に 2θ (θ は入射角) をプロットした. ごく低角部の反射率がほぼ一定の領域が全反射領域である. 全反射臨界角を越えると入射角の増大とともに反射率が急激に減少する. HD SAM および HDO SAM では $2\theta = 2.6 \sim 2.7^\circ$ 付近に極小値が見られる. これは試料表面で反射した X 線と SAM / シリコン界面で反射した X 線が半波長ずれるためである. このときブラッグ反射の条件式は

$$\frac{\lambda}{2} = 2d \times \sin\theta$$

である. ただし, 膜厚を d , X 線の波長を λ とした. 波長 λ は 1.545 \AA であることから d は $1.6 \sim 1.7 \text{ nm}$ であると計算される. 同様に DDO SAM では $2\theta = 3.5^\circ$, DDA SAM では $2\theta = 3.8^\circ$ 付近に極小値が見られることから, DDO SAM では $d = 1.3 \text{ nm}$, DDA SAM では $d = 1.2 \text{ nm}$ であると計算される. この極小値の位置や深さは, 表面や界面のラフネスや密度にも依存するため, ここで計算された d の値はあくまで概算であり, 近似的な値である. この値を初期値に用いて図 6-11 の反射率スペクトルに対して, 最小二乗法によるフィッティング計算を行った. フィッティング関数は実験で得られたスペクトルに重なり, 良いフィッティングが得られた. このフィッティングの結果得られた値を表 6-5 にまとめる. 膜厚は先ほど得られた値とほぼ等しく, 計算が妥当であったことを示している. ラフネスの値 σ は RMS 表面粗さで表現されている. AFM 像から求められた RMS の値は $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ 程度であり, 今回のフィッティング結果に一致する. また, SAM / air 界面の方が Si / SAM 界面よりラフネスが小さい傾向にあるのは, SAM 構成分子は表面側は固定されておらず比較的自由度があるため, SAM / air 界面の表面エネルギーを小

さくするために、アルキル基のコンホメーションが部分的にゴーシュ型を形成し、ステップ部分がなだらかになったためではないかと考えられる。密度は $0.8\sim 0.85\text{ g cm}^{-3}$ であることがわかった。高密度ポリエチレン (HDPE) の密度が $0.92\sim 0.96\text{ g cm}^{-3}$ であることを考慮すると、今回の SAM はその 90% 程度の集積度といえる。

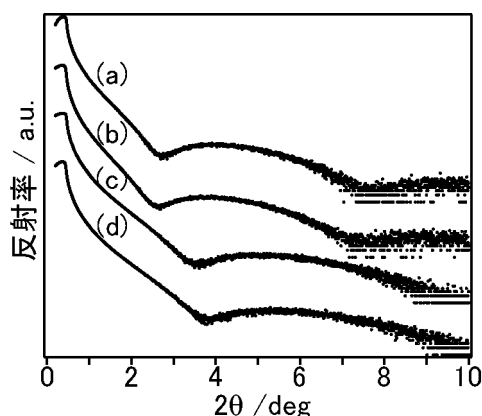


図 6-11 (a)HD SAM, (b)HDO SAM, (c)DDO SAM, および (d)DDA SAM の GIXR 測定による反射率スペクトル

表 6-5 GIXR 測定結果をフィッティングして得られた各パラメーターの値

試料	密度 [g cm^{-3}]	膜厚 [g cm^{-3}]	Si/SAM 界面の ラフネス [nm]	SAM 表面の ラフネス [nm]
HD SAM	0.82	1.71	0.15	0.15
HDO SAM	0.85	1.76	0.25	0.16
DDO SAM	0.82	1.31	0.21	0.17
DDA SAM	0.80	1.22	0.23	0.15

GIXR 測定の結果得られた膜厚はエリプソメーターにより得られた膜厚と比較し、かなり小さい値である。このような減少は過去にも報告されている[4]。この原因は、以下のように考えられる。X 線の屈折率はほぼ一定であるため、膜の密度による影響が非常に小さい。さらに X 線の波長は測定しようとしている膜厚と同程度のオーダーであるため、かなり正確な膜厚が測定可能である。一方、エリプソメーターでは、SAM の屈折率がパッキング密度などにも依存してしないという仮定のもとフィッティングを行っているので、正確な値とはいえない[4]。

求めた膜厚と密度から被覆率を概算することができる．すなわち密度と膜厚から，単位面積あたりの吸着分子数が求まる．その値と単位面積あたりのシリコン原子数 (2.1 節参照) と比較し，下記の式により被覆率を概算した．

$$N = \frac{\rho \times 10^{-21} \times d \times N_A}{m}$$

$$\Gamma = \frac{N}{N_{\text{Si-H}}} \times 100$$

ここで， N : 単位面積あたりの吸着分子数 (nm^{-2})， $N_{\text{Si-H}}$: 単位面積あたりの表面の Si-H 結合の数 (nm^{-2})， ρ : 密度 (g cm^{-3})， d : 膜厚 (nm)， N_A : アボガドロ数 (mol^{-1})， m : 構成分子の分子量 (g mol^{-1})， Γ : 表面被覆率 (%) とした． $N_{\text{Si-H}}$ は $7.828 (\text{nm}^{-2})$ また，分子傾き角も GIXR 測定の結果から求めることができる．GIXR 測定では屈折率の変化する界面で X 線が反射する．Si / SAM 界面が Si-C 結合または Si-O 結合の間を横切る面であるとする，アルケン SAM の膜厚と分子傾き角の関係は次の式で表される．

$$d = \frac{d_{\text{Si-C}}}{2} + d_{\text{CH}_2} \times (n_c - 1) \times \cos \theta_{\text{tilt}}$$

ここで， $d_{\text{Si-C}}$ は Si-C 結合の長さ， 0.185 nm であり， d_{CH_2} は，メチレン基 1 つ分の長さのアルキル鎖方向成分， n_c は SAM 構成分子の炭素数， θ_{tilt} は分子傾き角である． d_{CH_2} は，C-C 結合の長さ 0.150 nm から， 0.127 nm であると計算される[24]．ただし，アルキル鎖はオールトランスのコンフォーメーションをとっているとする．同様に，アルコール SAM，アルデヒド SAM の場合は，その膜厚と分子傾き角の関係は以下のように表される．

$$d = \frac{d_{\text{Si-O}}}{2} + (d_{\text{O-C}} + d_{\text{CH}_2} \times (n_c - 1)) \times \cos \theta_{\text{tilt}}$$

ここで $d_{\text{Si-O}}$ は Si-O 結合の長さであり， $d_{\text{O-C}}$ は O-C 結合の長さのアルキル鎖方向成分である． $d_{\text{Si-O}}$ はオルガノシラン分子の Si-O 結合の長さ 0.163 nm とした．O-C-C 結合の結合角 C-C-C 結合の結合角は同じであると仮定して，O-C 結合長さ 0.117 nm から， $d_{\text{O-C}}$ は 0.099 nm と算出された[29]．ただし，Pei らは O-C-C 結合角は分子集積密度によって変化すると報告している[11]．

上記の式を用いて計算した表面被覆率 Γ および分子傾き角 θ_{tilt} を表 6-6 にまとめる．HD SAM と HDO SAM の結果を比較すると被覆率，分子傾き角ともにほぼ等しく，同程度に密にパッキングされた膜が得られていると考えられる．DDO SAM および DDA SAM は HDO SAM と比較して被覆率，分子傾き角ともに低い値である．これはアルキル鎖長が異なるためであり，アルキル鎖が長く分子間相互作用が大きい HDO SAM ではより密にパッキングされていると考えられる．また，DDO SAM と DDA SAM を比較すると，DDO SAM の方がわずかに被覆率，分子傾き角ともに高い．しかし，XPS 測定結

果およびエリプソメーターによる膜厚測定ではむしろ DDA SAM の方ががわずかに密にパッキングされていることを示唆する値が得られていることから考え、これらの差は有意ではないと考えられる。

表 6-6 各 SAM の表面被覆率と分子傾き角

試料	表面被覆率 Γ [%]	分子傾き角 θ_{tilt} [°]
HD SAM	48	32
HDO SAM	48	33
DDO SAM	45	34
DDA SAM	41	40

6.3.4 化学的耐久性試験

6.3 節ではこれまで、HD、HDO、DDO、および DDA の 4 種類の原料分子から作製した SAM を分析した結果について述べた。この 6.3.4 項ではこれらの SAM を薬液に浸漬させ、その経時変化を詳細に調べることで、各々の化学的耐久性を調べた結果について述べる。

6.3.4.1 HF に対する化学的耐久性

各々の基板を所定の時間 HF 水溶液に浸漬した後に測定した接触角を図 6-12 にまとめた。HD SAM を形成した基板では、試験を行った浸漬時間 60 min までの範囲で接触角は 109°と一定値であり、HF 水溶液に浸漬したことによる表面状態の変化は確認されなかった。HDO、DDO、および DDA SAM を形成した基板では浸漬時間の増加とともに接触角は減少した。HF 水溶液に 60 min 浸漬した後、HDO および DDA SAM 形成基板の接触角は約 107°、DDO SAM 形成基板の接触角は 106°まで減少した。これは HF 水溶液に浸漬したことにより表面状態に何らかの変化があったことを示している。接触角の減少は表面の疎水性官能基の減少によると考えられる。

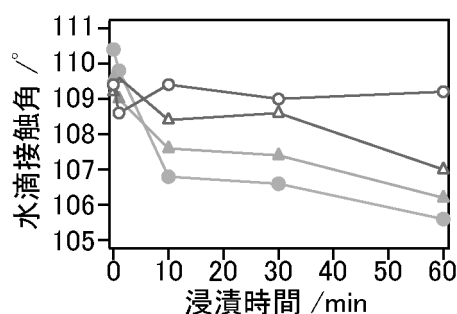


図 6-12 HF 水溶液への浸漬時間に対する HD SAM(○), HDO SAM(△), DDO SAM(●), および DDA SAM(▲)の水滴接触角変化.

次に, 各々の基板を HF 水溶液に浸漬した後の試料に対して XPS 測定を行った結果について述べる. Si, O, C の各元素について定量分析を行った結果を図 6-13 に示す. 定量分析の結果では, HD SAM では製膜直後の C 量は 38 at.%であったのに対し, HF 水溶液に 60 min 浸漬した後の C 量は 37 at.%であり, ほぼ同じであった. HDO SAM では, 製膜直後の C 量は 40 at.%であり, HF 水溶液に 1 min 浸漬すると C 量は 36 at.%となった. その後 60 min 浸漬しても C 量は 36 at.%であり一定であった. 浸漬直後に, 製膜後に洗浄だけでは除去しきれなかった表面のコンタミネーションが HF 水溶液に浸漬したことで除去され, それ以後は試料に変化がなかったと解釈できる. DDO SAM では, 浸漬前の C 量は 29 at.%, 60 min 浸漬した試料では 27 at%であった. DDA SAM では製膜前の C 量は 26 at.%, 60 min 浸漬後も同様に 26 at%であった. 試料作製の再現性が原因で, XPS による定量分析結果には常に 1%程度の誤差があり, 例えば 26 at%と 27 at%が有意な差であるとはいえない.

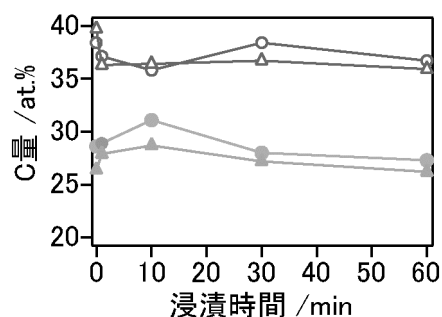


図 6-13 XPS 定量分析によって得られた, HF 水溶液への浸漬時間に対する HD SAM(○), HDO SAM(△), DDO SAM(●), および DDA SAM(▲)の C 量の変化.

各々の基板に関してエリプソメーターによる膜厚測定を行った．その結果を図 6-14 に示す．HD SAM では，製膜後の膜厚 2.3 nm であり，60 min 浸漬した後の膜厚は 2.2 nm であり，浸漬による大きな変化はみられない．HDO SAM では，製膜後の膜厚 2.6 nm であり，浸漬時間 1 min で 2.2 nm となり，これ以降大きな変化がなく，浸漬時間 60 min でも 2.2 nm である．上の XPS 測定結果と同様，製膜後の洗浄だけでは除去しきれなかった表面のコンタミネーションが HF 水溶液に浸漬したことで除去されたことが原因と考えられる．DDO SAM および DDA SAM では製膜後の膜厚が 1.9 nm であり，浸漬してもほとんど変化がなく，60 min 浸漬した後の膜厚も 1.9 nm と変化が見られなかった．

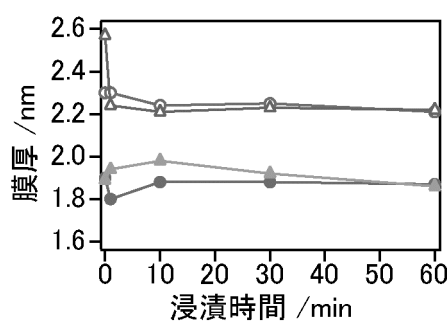


図 6-14 エリプソメリー測定によって得られた，HF 水溶液への浸漬時間に対する HD SAM(\circ)，HDO SAM(Δ)，DDO SAM(\bullet)，および DDA SAM(\blacktriangle)の膜厚の変化．

AFM を用いて各々の基板を HF 水溶液に浸漬する前後の表面形状像を観察した結果を図 6-15~6-18 に示す．HD SAM ではテラスとステップ構造が維持されており，浸漬後もかなり高い配向性をもって SAM 構成分子が集積していることがわかった．主にステップ近傍，特にステップの下部付近でわずかにピットのような形状が確認できる．これは構成分子の一部が脱離したためであると考えられる．しかし，浸漬時間が増大してもピットのサイズは変化していない．アルケン SAM を HF に浸漬した際，このようなごく微小なピットが形成されることは過去に報告されている[30]．このことについては以下のように説明できる．まずステップ下部では高低差 0.3 nm のステップが SAM 構成分子にとっての立体障害となり，SAM 構成分子の集積密度は低くなっている．そのために，HF 水溶液に浸漬した際，ステップ近傍では HF によって直接基板のシリコンがエッチングされる可能性が高くなる．その結果ステップ近傍でごく微小なピットが形成されたと考えられる．ピットが形成された後，そのサイズが大きく変化していないが，これは後で述べる他の 3 つの SAM に関する結果とは対照的である．ピットサイズが変

化しない原因は，SAM と基板との間の結合が Si-C 結合であり，この結合が HF に対する耐性を持っているからと考えられる．

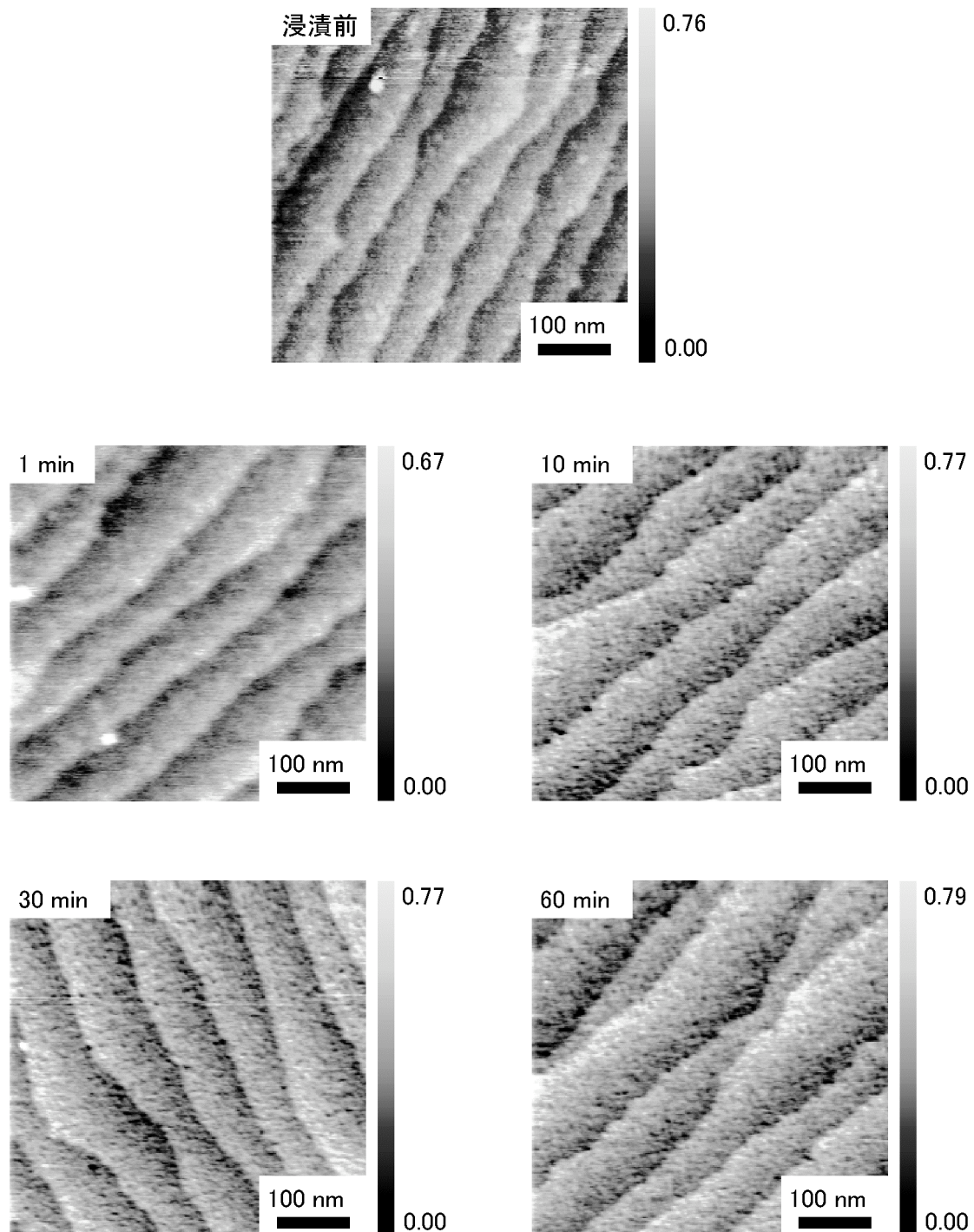


図 6-15 HF 水溶液への浸漬前および浸漬後の HD SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

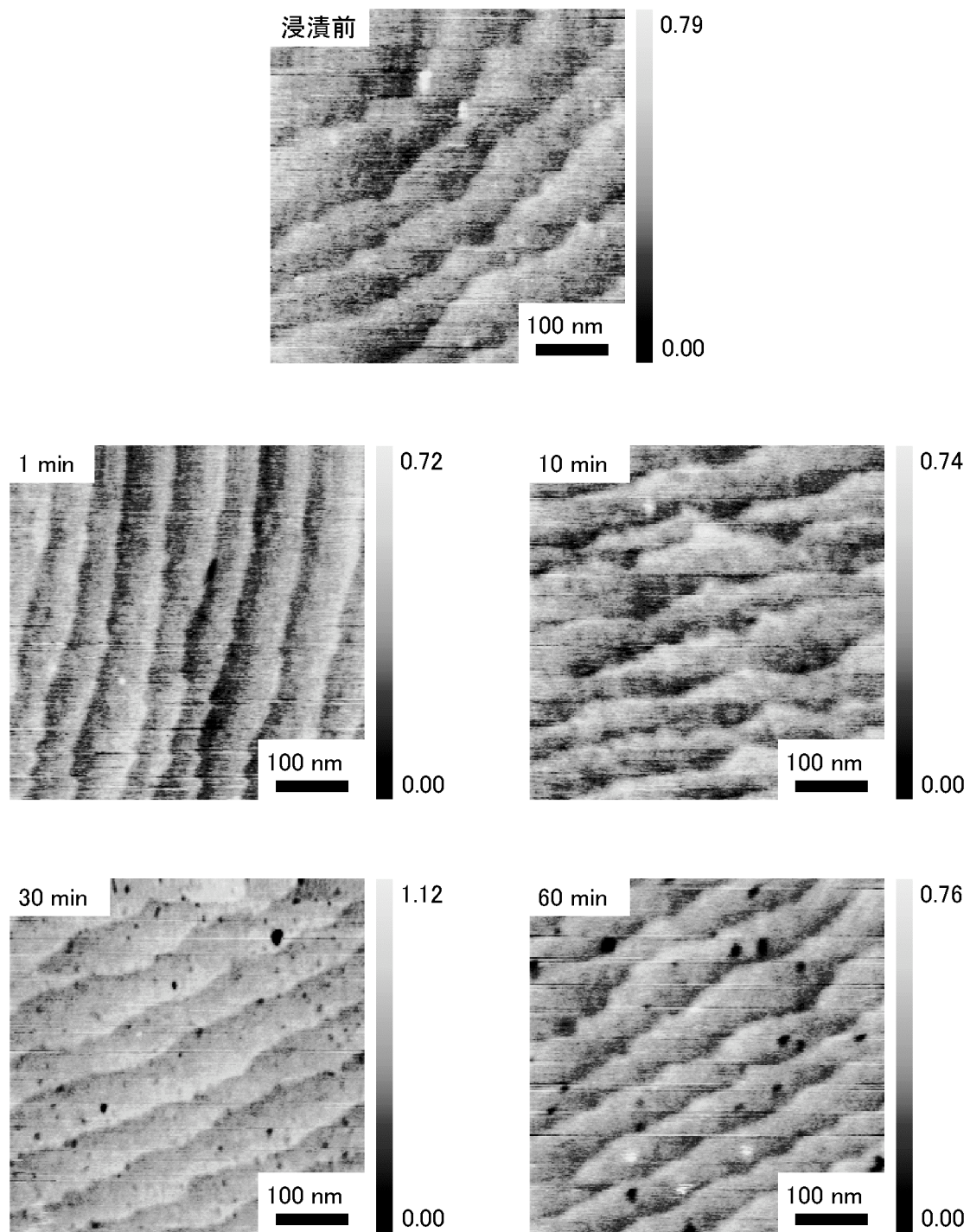


図 6-16 HF 水溶液への浸漬前および浸漬後の HDO SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

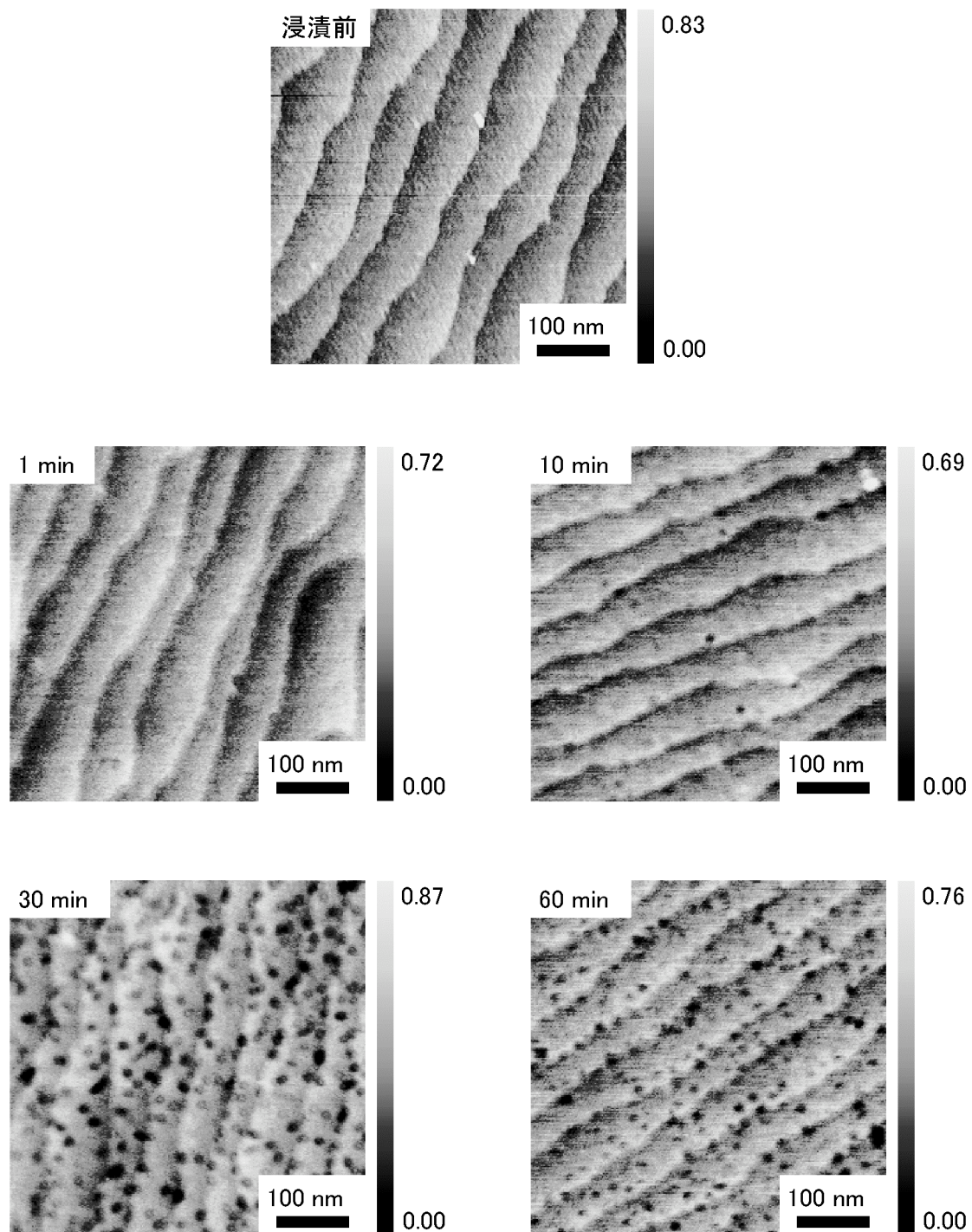


図 6-17 HF 水溶液への浸漬前および浸漬後の DDO SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

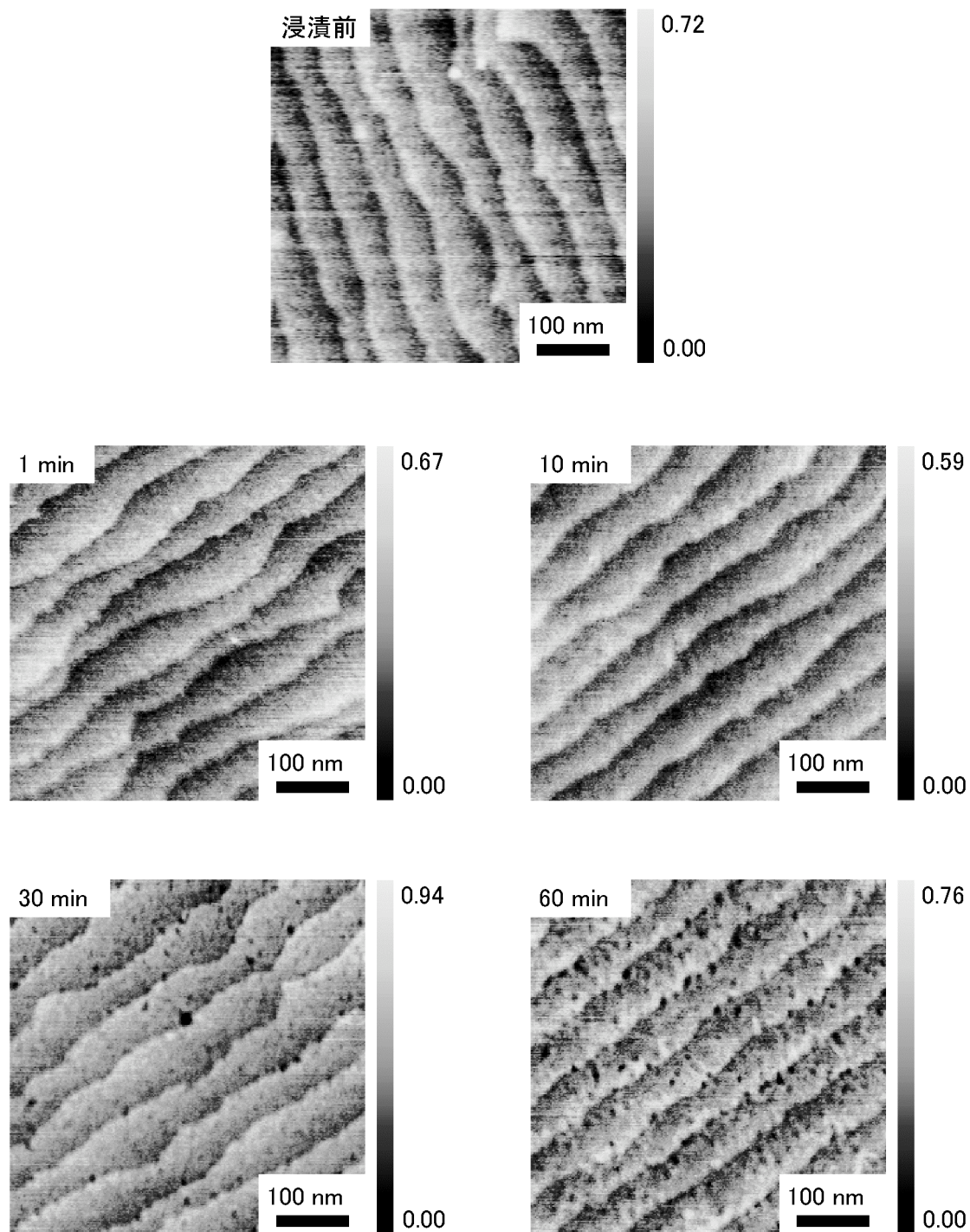


図 6-18 HF 水溶液への浸漬前および浸漬後の DDA SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM でも同様に、テラスとステップの構造を保ったままピットが形成されていることを確認した。しかし、ピットはステップ下部近傍だけでなくテラス上の様々な場所に形成している。そして、HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM では浸漬時間の増大とともにピットのサイズは大きくなっている。先述のようにアルケン SAM である HD SAM とアルコール SAM またはアルデヒド SAM である HDO SAM, DDO SAM, DDA SAM との最大の違いは基板との結合様式である。すなわちアルケン SAM では構成分子は Si-C 結合によって基板に接合されているが、6.3.2 項の FT-IR 測定からもわかるようにアルコール SAM とアルデヒド SAM は Si-O-C 結合によって接合されている。シリコン基板表面の酸化シリコンを取り除くために HF 水溶液や NH_4F 水溶液が用いられることから推察されるように、Si-O 結合は HF によって攻撃を受けると考えられる。HF との反応によって直接 Si-O 結合が切断され、構成分子が脱離したことがアルコール SAM およびアルデヒド SAM におけるピット形成の原因と考えられる。シリコンの溶解に比べて SiO_2 の溶解は反応速度が速いので、ピットの出来るスピードが速く、部分的に集積密度の低いステップ下部だけでなく全体的にピットが形成されたと考えられる。さらに、同様の理由で一度ピットが出来ると、ピットのサイズは浸漬時間とともに増大すると考えられる。

アルコール SAM およびアルデヒド SAM ではともに 10 min 以上 HF 水溶液に浸漬するとピットが形成された。そのサイズは最大で約 25 nm 程度であり、ピット深さは HDO SAM では最大 2 nm 程度、DDO SAM では最大で 1 nm 程度、DDA SAM では最大 1.5 nm 程度であった。HDO SAM および DDA SAM ではピットの深さは GIXR 測定の結果得られた膜厚 1.76 nm および 1.22 nm よりわずかに大きい程度であり、このピットが SAM 構成分子の脱離により生じたことを示唆している。DDO SAM では膜厚 1.31 nm よりもピットが小さい。この原因は、測定に用いた探針の先端半径が 15 nm 程度であり、小さいピットの内部まで探針が入らなかったためであると考えられる。実際、開口径の小さいピットはピット深さも小さく観測される傾向にあった。60 min 浸漬した後の形状像より HDO SAM および DDA SAM より DDO SAM はピットが多く SAM の破壊が進んでいると考えられる。また、アルケン SAM で確認されたピットはサイズが 10 nm 程度であり、その深さは 0.5 nm 程度と観察された。この原因もピットサイズが非常に小さく探針がピット内部に入らないためであると考えられる。

6.3.4.2 HF に対する化学的耐久性のまとめ

HD SAM では、水滴接触角、XPS, およびエリプソメトリーによる膜厚測定結果からは HF 水溶液への浸漬による有意な表面の変化は見られなかった。しかし、AFM の観察結果からステップ下部近傍にピットが確認された。ステップ部分が、SAM 構成分子

にとって、集積のための立体障害となり、ステップ境界では SAM 構成分子の集積密度がわずかに低いことがピットが下部近傍に集中した原因であると考えられる。ピットのサイズは浸漬時間が増大してもほとんど変化が見られなかった。これは、HD SAM を構成している結合、すなわち基板のシリコン、アルキル鎖、界面の Si-C 結合が、HF に対して高い耐性を持っていたことが直接の原因であると考えられる。

HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM について、XPS およびエリプソメトリーによる膜厚測定結果では浸漬の前後で大きな差異を見いだすことはできなかった。しかし、水滴接触角測定の結果より、HF 水溶液に浸漬すると表面状態が変化し、表面の疎水性官能基が減少することがわかった。また、AFM 観察の結果より、SAM 構成分子の一部が脱離し、HD SAM の場合に比べて大きなピットが形成されることが観察された。また、浸漬時間の増大とともにピットサイズが増加することが確認された。基板に接合されている結合部分である Si-O 結合が HF の攻撃を受け、結合が開裂することが原因と考えられる。HDO SAM と DDO SAM を比較した場合、HDO SAM の方が HF 水溶液に対する化学的耐久性はわずかに強いことが確認された。その原因はこれまで調べてきたように、HDO SAM の方が SAM 構成分子の集積密度が高く、HF イオンが SAM と基板の界面の Si-O 結合まで到達しにくく、これを攻撃しにくいためと考えられる。DDA SAM と DDO SAM ではわずかに DDA SAM の方が HF 水溶液に対する化学的耐久性が高いことが示された。DDA SAM と DDO SAM ではこれまでの結果より集積密度はほぼ等しいとわかっている。したがって、アルコール SAM およびアルデヒド SAM の SAM 破壊の進行速度には構成分子の集積密度以外に要因があると考えられるが、本研究ではその要因を特定することはできなかった。いずれにせよ、一般にアルケン SAM はアルコール SAM やアルデヒド SAM と比較して HF 水溶液への化学的耐久性が高いとの結果となった。

6.3.4.3 Na_2CO_3 に対する化学的耐久性

各々の基板を所定の時間 Na_2CO_3 溶液に浸漬した後に測定した接触角を図 6-19 にまとめる。HD SAM を形成した試料では接触角は 109° で一定であり、 Na_2CO_3 溶液に浸漬したことによる表面状態の変化はほぼ無いと考えられる。HDO, DDO, および DDA SAM を形成した試料では浸漬時間の増加とともに接触角は減少した。浸漬時間 60 min では HDO SAM 形成試料の接触角は約 82° 、DDO SAM 形成試料の接触角は 88° 、DDA SAM 形成試料の接触角は 102° であり、HF 水溶液への浸漬時に比べ接触角の変化量は大きかった。これは Na_2CO_3 溶液に浸漬したことにより表面状態が大きく変化したことを示している。

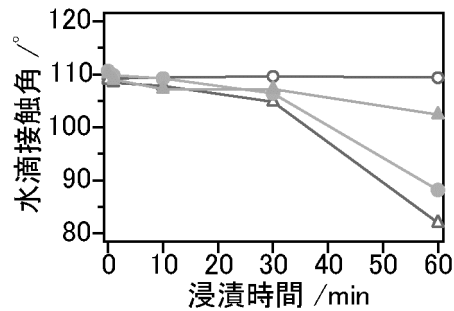


図 6-19 Na_2CO_3 溶液への浸漬時間に対する HD SAM(○), HDO SAM(△), DDO SAM(●), および DDA SAM(▲)の水滴接触角変化.

各々の SAM について XPS の定量分析の結果得られた, C 量の Na_2CO_3 溶液浸漬時間に対する変化を図 6-20 に示す. HD SAM では浸漬による大きな変化はみられない. HDO SAM および DDO SAM では C 量の減少が確認された. これは SAM 構成分子の脱離が起こったことを示している. DDA SAM においても浸漬時間 60 min の試料においてわずかな C 量の減少が確認された. ここで各々の試料を Na_2CO_3 溶液に 60 min 浸漬した後に測定した XPS スペクトルを図 6-21 に示す. HD SAM および DDA SAM では酸化シリコン由来のピークが見られない. HDO SAM および DDO SAM では酸化シリコンに由来するピークが確認される. これは Na_2CO_3 溶液への浸漬により, HDO SAM および DDO SAM 形成試料のシリコン表面が酸化されたことを示している. ただし, このピークは, SiO_2 に由来する結合エネルギー 103.5 eV 付近よりも低結合エネルギー側にあり, 酸化したシリコン原子は SiO_x ($x < 2$) の状態であると考えられる. すなわち, HD SAM および DDA SAM では Na_2CO_3 溶液への浸漬により分子が脱離し, さらにその部分が酸化したと考えられる. 一方, HDO SAM および DDO SAM では分子の脱離がほとんど起こらず, XPS で確認できる程の量ではなく, またシリコン表面の酸化も起こらなかったと考えられる.

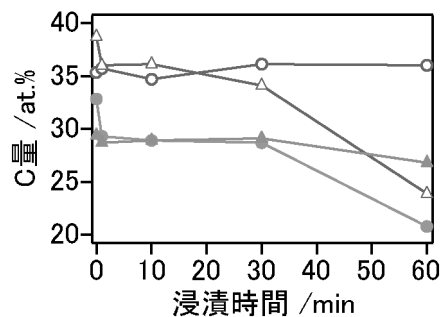


図 6-20 XPS 定量分析によって得られた, Na_2CO_3 溶液への浸漬時間に対する HD SAM(○), HDO SAM(△), DDO SAM(●), および DDA SAM(▲)の C 量の変化.

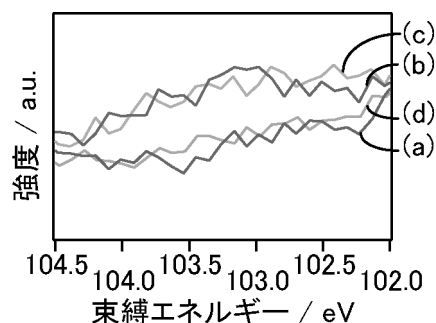


図 6-21 (a)HD SAM, (b)HDO SAM, (c)DDO SAM, および (d)DDA SAM の XPS Si 2p スペクトルの SiO₂ 領域付近の拡大.

各々の基板に関してエリプソメーターによる膜厚測定を行った結果を図 6-22 に示す. HD SAM では浸漬前の膜厚は 2.2 nm であり, Na₂CO₃ 溶液への浸漬時間 60 min でも 2.2 nm であり, 浸漬による変化はみられなかった. HDO SAM では浸漬前の膜厚が 2.3 nm, 浸漬後 30 min までの膜厚も 2.3 nm の一定値であった. しかし, 浸漬時間 60 min の試料では膜厚 3.6 nm であり, 急激な膜厚の増加が見られた. DDO SAM では製膜後の膜厚が 1.9 nm, 以後浸漬時間 30 min までは膜厚 2.0 nm であったが, 浸漬時間 60 min では膜厚 2.4 nm であり, HDO SAM と同様に膜厚の急激な増加が確認された. DDA SAM においても浸漬前の膜厚が 1.9 nm であったのに対し, 浸漬時間 30 min までは膜厚 1.9~2.0 nm であったが, 浸漬時間 60 min では膜厚 2.2 nm となり同様の傾向が確認された. これは, 塩基によってシリコン基板が直接エッチングされたことにより, 表面に SAM が残っている部位と, 塩基によってエッチングされた穴が共存した構造ができたことが原因であると考えられる. エリプソメトリー測定では, 屈折率が異なる部分, たとえばエッチピットやボイドのような空隙も膜として評価されるので, 今回の場合は, 膜として評価される領域が増加した為に見かけ上膜厚が増加したように計算されたと考えられる. その詳細は AFM による観察結果と合わせて後述する.

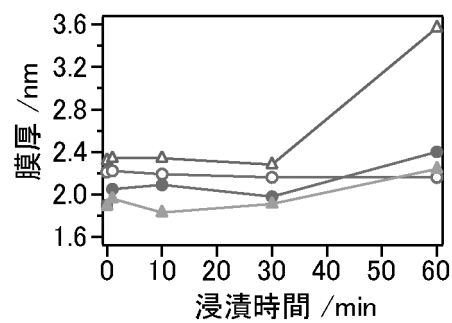


図 6-22 エリブソメトリー測定によって得られた, Na_2CO_3 溶液への浸漬時間に対する HD SAM(○), HDO SAM(△), DDO SAM(●), および DDA SAM(▲)の膜厚の変化.

各々の基板を Na_2CO_3 溶液に浸漬する前後の AFM 形状像を図 6-23~6-26 に示す. HD SAM では HF 水溶液に浸漬時と同様にテラスとステップをもつ表面構造が維持されており, 浸漬後もかなり高い配向性をもって SAM 構成分子が集積していることが分かる. また, HF 水溶液浸漬の際のようなステップ下部近傍の微小なピットは確認できなかった. しかし, 測定に用いた探針の先端半径が 15 nm 程度あるため探針の分解能以下のピットが存在している可能性はある.

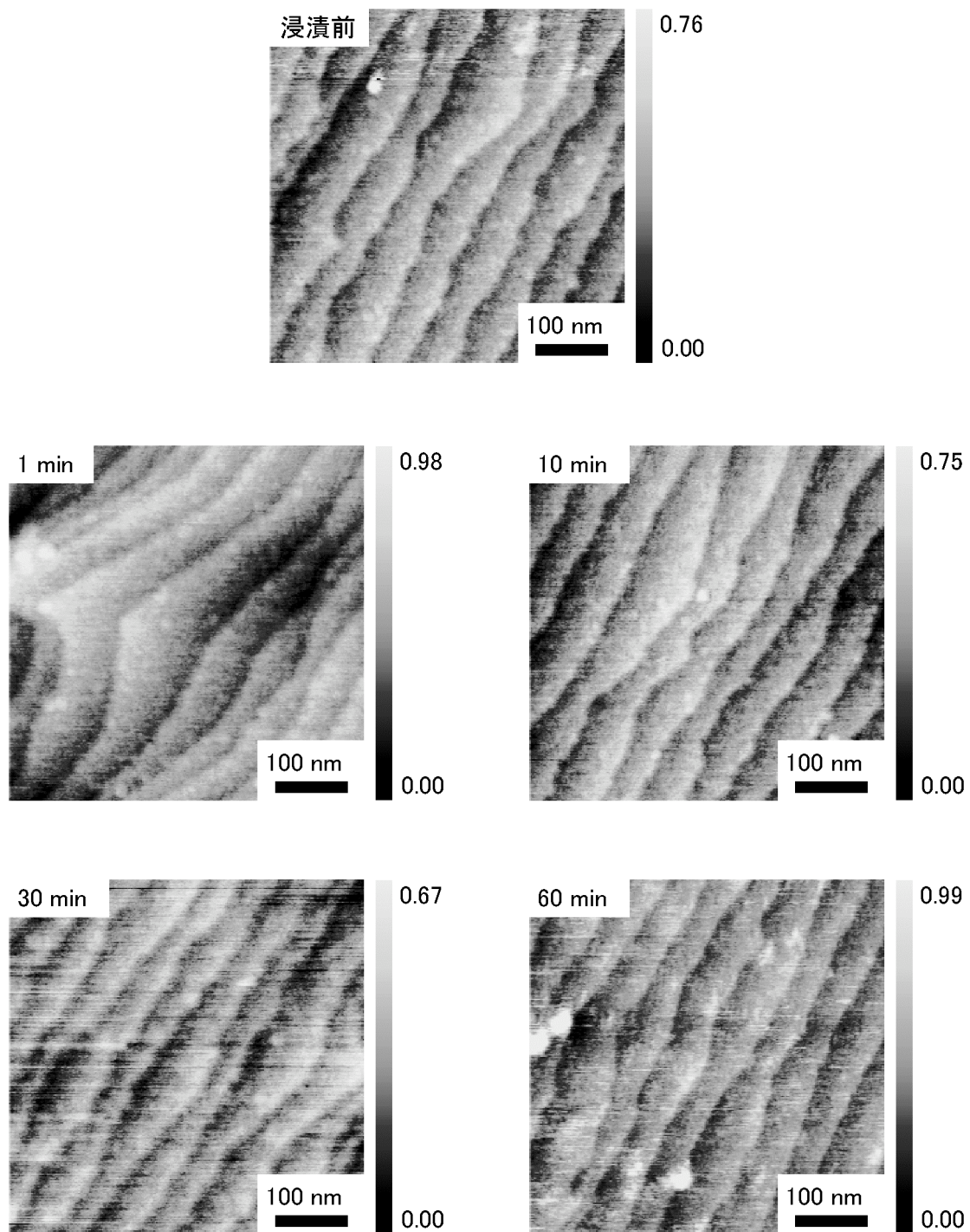


図 6-23 Na_2CO_3 溶液への浸漬前および浸漬後の HD SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

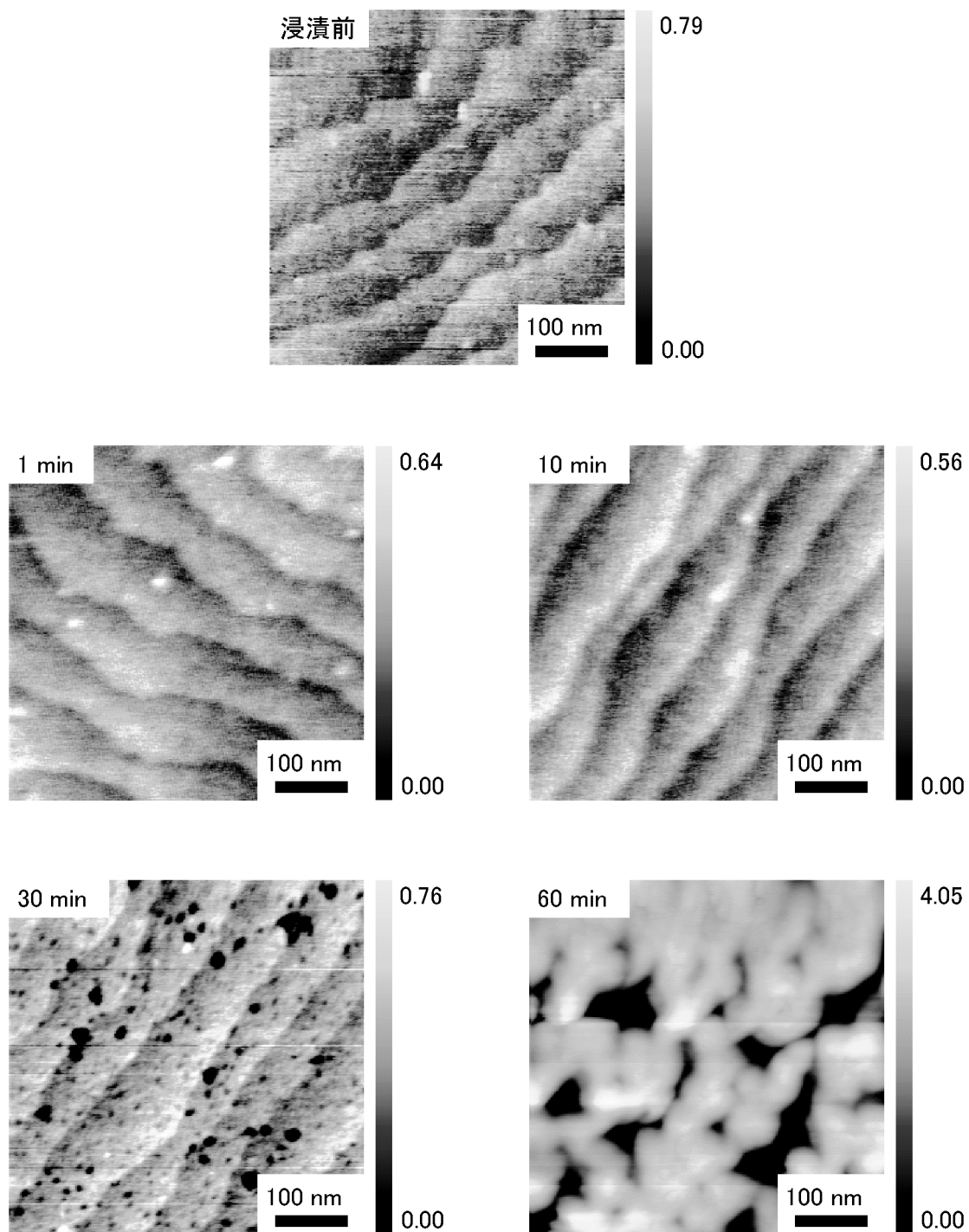


図 6-24 Na_2CO_3 溶液への浸漬前および浸漬後の HDO SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

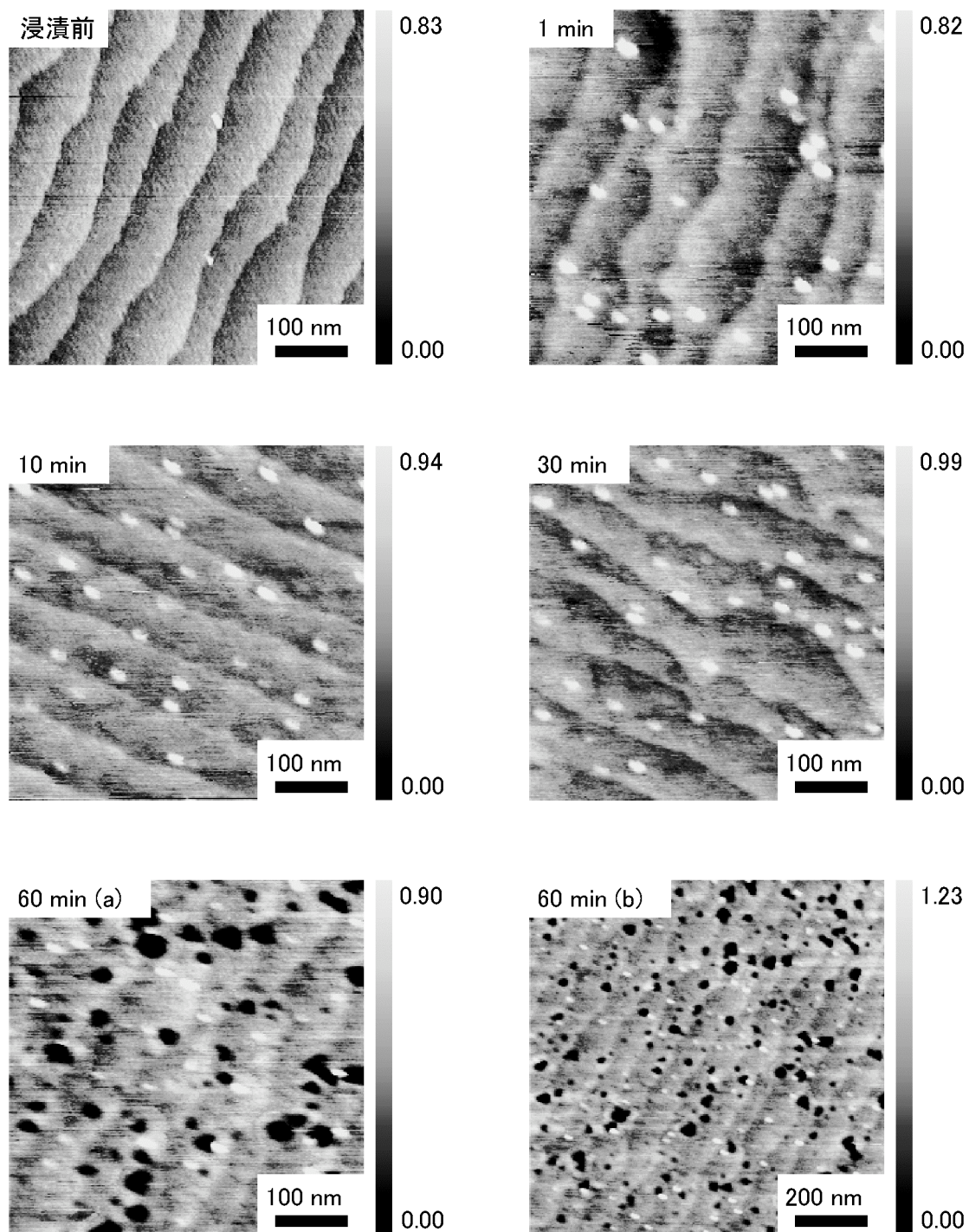


図 6-25 Na_2CO_3 溶液への浸漬前および浸漬後の DDO SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

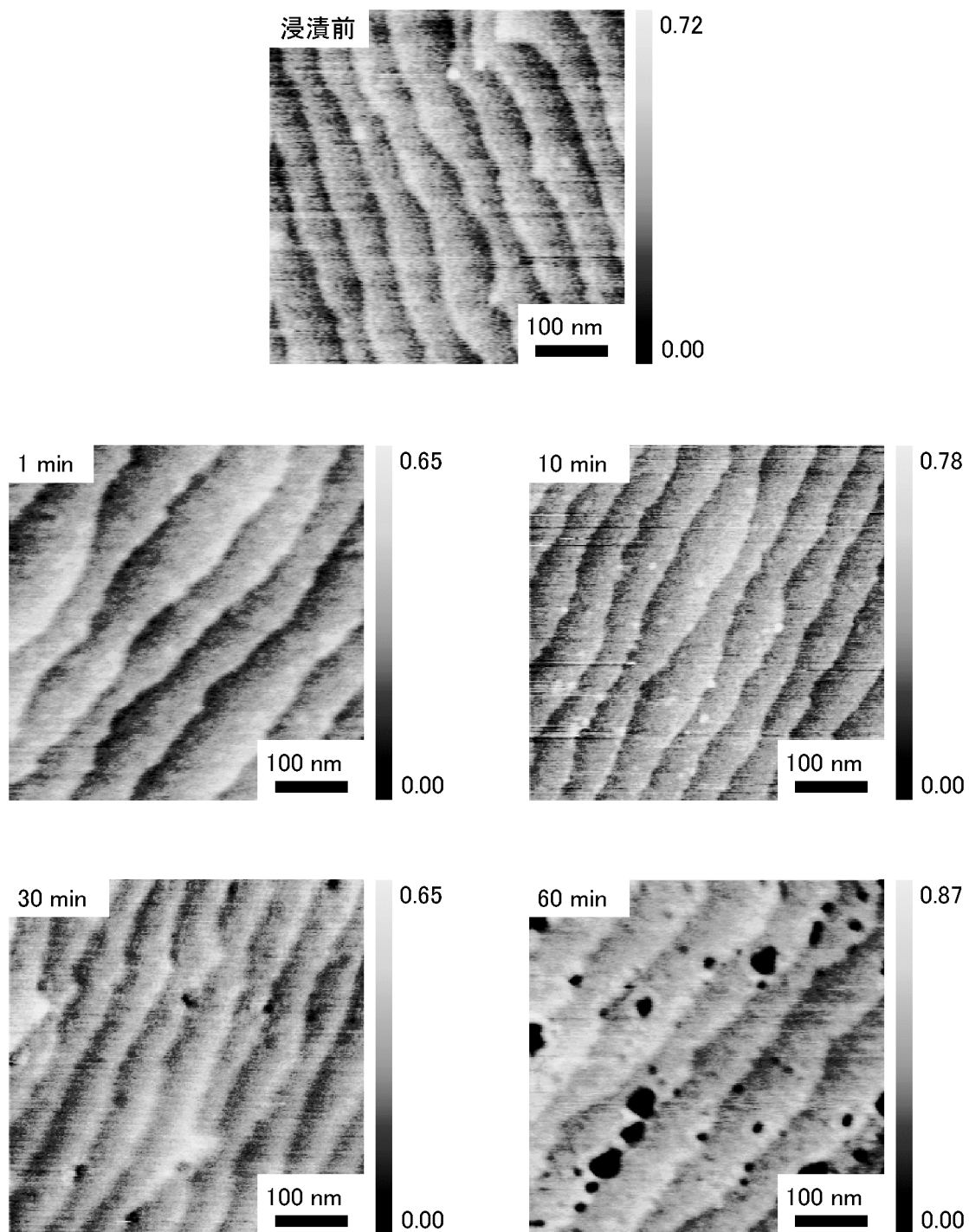


図 6-26 Na_2CO_3 溶液への浸漬前および浸漬後の DDA SAM の AFM 形状像.
浸漬時間は 1, 10, 30, 60 分.

HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM では SAM の破壊が確認された。HDO SAM では浸漬時間 30 min でテラス上にピットの形成が観察された。浸漬時間 60 min の試料ではもはやテラスとステップの構造は確認できなかった。ピットの拡大とともに、テラスやステップ部分を覆うような領域で腐食が進行したためと思われる。ピット深さが深くなったことにより表面の凹凸が大きくなり、ステップ部分の 0.3 nm の微小な段差は観察できなくなったと考えられる。DDO SAM および DDA SAM では浸漬時間 30 min でごく微小なピットの形成が確認できた。ピットのサイズは HDO SAM と比較して非常に小さく、形成されたピットの数も少なかった。また、浸漬時間 60 min ではテラスとステップ構造のテラス上にピットが存在する構造が見られた。ピットのサイズは 30 min の試料と比較して成長しており、その数も増加していることがわかった。DDO SAM では 500 nm × 500 nm の観察領域ではピットが多く (図 6-25 60 min (a)), テラスとステップ構造の確認が容易ではなかったため、1000 nm × 1000 nm の観察領域で AFM 観察を行ったものも示している(図 6-25 60 min (b)). 酸化シリコンが OH⁻イオンによってエッチングされることから考え、このピットは OH⁻イオンが Si-O 結合と反応することによって生じたと考えられる。ピットのサイズは、HDO SAM では浸漬時間 30 min の試料で最大 30 nm 程度、浸漬時間 60 min の試料では最大 100~150 nm 程度であった。ピット深さは浸漬時間 30 min の試料で 2 nm 程度、浸漬時間 60 min の試料では 8 nm 程度であった。DDO SAM のピットサイズは浸漬時間 60 min の試料で 40 nm 程度、ピット深さは最大で 3 nm 程度であった。同様に DDA SAM のピットサイズは浸漬時間 60 min の試料で最大 50 nm 程度ピット深さは最大で 6 nm 程度であった。この結果からわかるように、浸漬時間 60 min の試料では表面には SAM 部分と 3~6 nm の深さのピット部分が両方存在する。エリプソメトリーによる膜厚測定の結果、HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM では浸漬時間 60 min の試料で膜厚の増加が確認された。これは上記のような構造のため、薄膜であると評価された領域が増加したためであると考えられる。HDO SAM において浸漬時間 30 min の試料では、多くのピットが存在しているにも関わらず、大きな膜厚増加が見られなかったのは、塩基によるシリコンのエッチングが進行しておらずピットの深さが小さかったためと考えられる。これはピット深さが最大 2 nm 程度であったこととも一致する。

浸漬時間 60 min の試料において HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM を比較すると、HDO SAM ではピットのサイズが大きく、テラスとステップの構造が確認できなかったことから、最も SAM の破壊が進んでいると考えられる。また、DDO SAM と DDA SAM ではピットサイズやピット深さは DDA SAM の方が大きいにも関わらず、DDA SAM では明瞭なテラスとステップが確認でき、表面に存在しているピット数も少ない。したがって、DDA SAM よりも DDO SAM の方が SAM の破壊は進行していると考えられる。これは接触角、XPS の結果とも一致する。

6.3.4.4 Na_2CO_3 に対する化学的耐久性のまとめ

HD SAM では、水滴接触角、XPS、エリプソメトリーによる膜厚測定、および AFM 観察のいずれにおいても Na_2CO_3 溶液に浸漬したことによる影響は見られなかった。したがって、HD SAM は塩基である Na_2CO_3 溶液に対しても強い耐久性があるといえる。

一方、HDO SAM, DDO SAM および DDA SAM では水滴接触角測定より、 Na_2CO_3 溶液に浸漬すると表面状態が変化し、表面の疎水性官能基が減少することがわかった。XPS 測定において、HDO SAM および DDO SAM では SAM 構成分子の脱離とシリコン表面の酸化が確認された。DDA SAM においてもわずかではあるが SAM 構成分子の減少がみられた。エリプソメトリーによる膜厚測定結果ではいずれの試料も浸漬時間 30 min まではほぼ一定の膜厚であったが、浸漬時間 60 min の試料では、表面で SAM 部分と塩基によってエッチングされた広いピットが共存したことによる見かけ上の膜厚の増加がみられた。AFM 観察では、SAM 構成分子の一部が脱離し、ピットの形成が見られた。また、浸漬時間の経過に伴いピットサイズが増加することが認められた。以上の結果より、HDO SAM, DDO SAM, および DDA SAM を比較した場合 DDA SAM が最も塩基に対する耐久性が高いことがわかった。また、DDO SAM と HDO SAM では DDO SAM の方が塩基に対する耐久性は高かった。この順序は、6.3.3 項で述べた SAM 構成分子の集積密度では HDO SAM が最も高く、DDO SAM および DDA SAM はほぼ等しかったことから説明がつかない。アルコール SAM およびアルデヒド SAM の塩基による破壊には分子集積密度以外の要因が存在すると思われる。

6.3.5 結果のまとめと考察

本実験では、HD SAM, HDO SAM, DDO SAM, DDA SAM を形成する為の最適な製膜時間を調べた。決定された最適製膜時間で製膜したこれらの 4 種類の SAM を詳細に調べることで得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) HD SAM とシリコン基板は Si-C 結合を介して接合している。
- (2) HDO SAM, DDO SAM, DDA SAM では、それぞれの SAM とシリコン基板は Si-C 結合を介して接合している。
- (3) 配向性は HD SAM = HDO SAM > DDO SAM = DDA SAM の順序である。
- (4) 集積密度は HD SAM = HDO SAM > DDO SAM = DDA SAM の順序である。
- (5) HF 耐性は HD SAM > HDO SAM > DDO SAM = DDA SAM の順序である。
- (6) Na_2CO_3 耐性は HD SAM > DDA SAM > DDO SAM > HDO SAM の順序である。

以上より，特に SAM の化学的耐久性に関して以下のように解釈できる．

- (7) Si-C SAM には Si-O-C 結合が無いので，HF 耐性および Na_2CO_3 耐性が高い．
- (8) Si-O-C SAM の HF 耐性の決定要因は，配向性の高さ，集積密度の高さである．
- (9) Si-O-C SAM の Na_2CO_3 耐性の決定要因は配向性や集積密度以外の要素も関係している

参考文献

- [1] Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631 - 12632.
- [2] Boukherroub, R.; Morin, S.; Sharpe, P.; Wayner, D.D.M. *Langmuir* **2000**, *16*, 7429 - 7434.
- [3] Effenberger, F.; Götz, G.; Bidlingmaier, B.; Wezstein, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2462 - 2464.
- [4] Linford, M.R.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145 - 3155.
- [5] Sung, M.M.; Jonathan Kluth, G.; Yauw, O.W.; Maboudian, R. *Langmuir* **1997**, *13*, 6164 - 6168.
- [6] Boukherroub, R.; Morin, S.; Sharpe, P.; Wayner, D.D.M. *Langmuir* **2000**, *16*, 7429 - 7434.
- [7] Hacker, C.A.; Anderson, K.A.; Richter, L.J.; Richter, C.A. *Langmuir* **2005**, *21*, 882 - 889.
- [8] Wayner, D.D.M.; Wolkow, R.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 23 - 34.
- [9] Kim, N.Y.; Laibinis, P.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2297 - 2298.
- [10] Sieval, A.B.; van den Hout, B.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Langmuir* **2000**, *16*, 2987 - 2990.
- [11] Pei, Y.; Ma, J.; Jiang, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 7652 - 7661.
- [12] Ren, S.; Yang, S.; Zhao, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 2763 - 2767.
- [13] Ren, S.-L.; Yang, S.-R.; Wang, J.-Q.; Liu, W.-M.; Zhao, Y.-P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 428 - 434.
- [14] Fujii, S.; Kurokawa, S.; Murase, K.; Lee, K.-H.; Sakai, A.; Sugimura, H. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4436 - 4442.
- [15] Fujii, S.; Murase, K.; Sugimura, H. *Electrochemistry* **2007**, *75*, 523 - 527.
- [16] Fabre, B.; Hauquier, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6848 - 6855.
- [17] Kruse, P.; Johnson, E.R.; DiLabio, G.A.; Wolkow, R.A. *Nano Letters* **2002**, *2*, 807-810.
- [18] Zanoni, R.; Cattaruzza, F.; Coluzza, C.; Dalchiele, E.A.; Decker, F.; Di Santo, G.; Flamini, A.; Funari, L.; Marrani, A.G. *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 260-272.
- [19] Sieval, A.B.; Linke, R.; Heij, G.; Meijer, G.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R. *Langmuir* **2001**, *17*, 7554 - 7559.
- [20] Boukherroub, R.; Morin, S.; Bensebaa, F.; Wayner, D.D.M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3831 - 3835.

- [21] フーリエ変換赤外分光法 - 化学者のための *FT-IR*; 平石次郎 編; 株式会社学会出版センター: 東京, 1985.
- [22] Tolstoy, V.P.; Chernyshova, I.V.; Skryshevsky, V.A. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*; John Wiley & Sons: New York, 2003.
- [23] Parratt, L.G. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359 - 369.
- [24] Kosuri, M.R.; Gerung, H.; Li, Q.; Han, S.M.; Herrera-Morales, P.E.; Weaver, J.F. *Surf. Sci.* **2005**, *596*, 21 - 38.
- [25] Boukherroub, R.; Wayner, D.D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11513 - 11515.
- [26] R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill 著; 荒木 峻; 益子 洋一郎; 山本 修 訳 *有機化合物のスペクトルによる同定法*; 東京化学同人: 東京, 1983.
- [27] Porter, M.D.; Bright, T.B.; Allara, D.L.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559 - 3568.
- [28] Snyder, R.G.; Strauss, H.L.; Ellinger, C.A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145 - 5150.
- [29] 日本化学会 *化学便覧 基礎編*; 丸善株式会社: 東京, 1993.
- [30] Gorostiza, P.; Henry de Villeneuve, C.; Sun, Q.Y.; Sanz, F.; Wallart, X.; Boukherroub, R.; Allongue, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5576 - 5585.

第 7 章 結言

本論文は、共有結合を介してシリコン表面に有機分子を接合する反応と、これによる単分子膜形成プロセスについて述べたものである。特に、光励起反応による有機分子-シリコン接合過程を詳細に調べ、その反応機構を提案した。さらに、これらのシリコン直接結合型有機単分子膜について、真空紫外露光による化学変化と酸やアルカリ溶液に対する化学的耐久性を調べた。以下に本論文に示された成果をまとめた。

(1) 第 2 章から第 4 章まででは、可視光励起下で、1-アルケン分子が水素終端化シリコン表面と反応し、自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) を形成する過程を詳細に調べた。熱励起反応および紫外線励起反応によって同様な SAM が形成されることは、これまでも知られていたが、可視光励起反応でも同等の SAM を形成できることを明らかにした。さらに、波長 300 nm から 700 nm の範囲で、光励起分子接合反応の波長依存性を調べ、全波長範囲で分子接合反応が進行し、分子配向性の高い均一な SAM が形成されることを明らかにした。これらの結果に基づき、可視光励起分子接合反応の機構について以下のように考察した。まず、シリコンの可視光励起により生成した正孔の一部が最表面のシリコン原子にトラップされる。次に、この正孔と 1-アルケンのビニル基との親和的相互作用により、Si-H 結合の水素と有機分子の置換がおこる。さらに、SAM 形成反応のシリコン基板のドーパント依存性を調べ、*n* 型シリコンの方が *p* 型シリコンよりも SAM 形成が速いとの結果を得た。*n* 型シリコンでは *p* 型シリコンよりも、光励起によって生成した正孔が、バンドベンディングのために表面へと移動しやすくなっているからであると考えられるこの結果は、考察した反応機構を支持する。

(2) 第 5 章では、1-アルケン分子をシリコン表面に接合した直接接合型 SAM に、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet, VUV) 光を照射し、その化学変化を詳細に調べた。その結果、酸素環境下で VUV を照射すると、SAM はその最表面のメチル基から内部へと徐々に分解され、すべて分解除去された後に、基板のシリコン表面に酸化膜が形成されることを示した。また、SAM が完全に分解除去される前の中間状態について、X 線光電子分光法とケルビンプローブ顕微法によって評価した。そして、VUV 照射により最表面に形成される官能基の種類と、表面電位変化の関係が、バンドダイヤグラムによって説明可能であることを明らかにした。

(3) 第 6 章では、1-hexadecene (HD), 1-hexadecanol (HDO), 1-dodecanol (DDO), *n*-dodecanal (DDA) を原料分子とする直接結合型 SAM をシリコン基板上に形成し、その分子配向性、分子集積密度、フッ酸耐性、およびアルカリ耐性を調べた。その結果、得られた SAM

の配向性・集積密度は、

$$\text{HD SAM} = \text{HDO SAM} > \text{DDO SAM} = \text{DDA SAM}$$

の順序であること、フッ酸耐性は、

$$\text{HD SAM} > \text{HDO SAM} > \text{DDO SAM} = \text{DDA SAM}$$

の順序であり、アルカリ耐性は、

$$\text{HD SAM} > \text{DDA SAM} > \text{DDO SAM} > \text{HDO SAM}$$

の順序であることを明らかにした。Si-C 結合によってシリコンに接合されている HD SAM が、Si-O-C 結合で接合されている HDO, DDO, DDA SAM よりも格段に化学耐久性に優れていることがわかった。特に、HDO SAM は、分子集積密度が HD SAM の集積密度とほぼ同等であるにも関わらず、その化学的耐久性が著しく劣る。Si-C 結合による分子接合が、Si-O-C 接合よりも単分子膜の化学耐久性に対して有利であることが示された。

関係論文発表

第 3 章 光励起法による 1-アルケン SAM の形成の波長依存性

Hikaru Sano, Hajime Maeda, Satoshi Matsuoka, Kyung-Hwang Lee, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, "Self-Assembled Monolayers Directly Attached on Silicon Substrates Formed from 1-Hexadecene by Thermal, Ultra-Violet, and Visible Light Activation Methods", *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 5659 (2008).

第 4 章 光励起法による 1-アルケン SAM の形成の基板のドーパント依存性

Hikaru Sano, Tomohiro Yaku, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, "Soft Processing for Formation of SAM on Hydrogen-Terminated Silicon Surface Based on Visible-Light Excitation", *J. Vac. Sci. Technol. B.*, accepted.

第 6 章 Si-C SAM と Si-O-C SAM の化学的耐久性

Hikaru Sano, Hajime Maeda, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Kei Noda, Kazumi Matsushige, and Hiroyuki Sugimura, "Chemical Durabilities of Si-C and Si-O-C monolayers to HF and Na₂CO₃ solutions", submitted to *Langmuir*.

謝辞

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 杉村博之 教授には、本研究を遂行するにあたり、懇切なるご指導とご鞭撻を賜り、また不自由なく研究できるように設備、機器を手配していただきました。また多くの学会にも参加を促していただき、それは様々な人々と出会い、多角的で貴重なご助言をいただく機会となりました。ありがとうございます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 邑瀬邦明 准教授には、本研究を遂行するにあたり、研究活動に対する心構えからお教えいただき、さらに内容についても詳細に渡ってご助言をいただきました。また投稿論文の執筆にあたり多大なお時間を割いて大変丁寧な添削をいただきました。ありがとうございます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 一井崇 助教には、本研究を遂行するにあたり、研究のあり方や説得力のある論証の方法について丁寧に指導いただきました。内容についても非常に重要なご指摘を何度もいただきました。ありがとうございます。

本研究開始時に、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教でいらした 李庚晃 先生、ならびに京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 技術職員 藺林豊 先生には、研究室発足時から、研究室の運営に、そして実験機器の細かい管理にまでご尽力をいただきました。ありがとうございます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 西井明 教授 ならびに 京都大学化学研究所 佐藤直樹 教授には、深く幅広い知見から、本研究に対して鋭いご指摘、ご助言をいただきました。ありがとうございます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 黒川修 准教授、ならびに本研究開始時に 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士課程の学生でいらした 小林賢吾 博士には、シリコン基板の水素終端化処理について、その手法および基礎的な知識を教えてくださいました。ありがとうございます。

本研究のGIXR測定は 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 野田啓 助教のご協力により実現できました。ありがとうございます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 機能構築学研究室の在校生、卒業生の皆様には毎日のように叱咤激励していただきました。特に浅井省吾氏には、本研究を進めるにあたり、何度も相談に乗っていただき、勇気づけられました。また金永鍾博士、韓智元氏と同じ博士課程の学生として切磋琢磨できたことは、私にとって大変に励みとなりました。ありがとうございます。

友人の白井あゆみ氏には、本研究を進めるにあたり、多大なる精神的な支援をいただきました。ありがとうございます。